


Vitam impendere Vero
Ex libris O. Borelli
LIT. ROLLA
ROMA

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

TOME LI.

DE L'IMPRIMERIE DE Ve. THUAU,
rue du Cloître Saint-Benoît, n° 4.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

Par MM. GAY-LUSSAC et ARAGO.

TOME CINQUANTE-UNIÈME.

A PARIS,
CHEZ CROCHARD, LIBRAIRE,
RUE ET PLACE DE L'ÉCOLE-DE-MÉDECINE, N° 13.

1832.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

Sur *la Composition de l'Hydrogène phosphoré et ses combinaisons avec d'autres corps;*

Par M. H. Rose.

(*Extrait par M. Oppermann.*)

Les recherches que je fis il y a quelques années sur la composition de l'hydrogène phosphoré (1) ne s'accordent pas avec celles que publièrent en même temps M. Dumas (2) à Paris, et M. Buff (3) à Giessen. Je crus de mon devoir de répéter les expériences entreprises par ces chimistes à ce sujet, et d'en faire de nouvelles.

Mes travaux antérieurs, ainsi que ceux de MM. Dumas

(1) *Pogg. annal.*, Bd. VI, s. 199.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, t. XXXI, p. 113.

(3) *Pogg. annal.*, Bd. XVI, s. 363.

et Buff, s'étendaient au gaz hydrogène spontanément inflammable à l'air, et à celui que l'on obtient en chauffant l'acide phosphoreux hydraté.

Gaz hydrogène spontanément inflammable.

Je déterminai la composition de ce gaz d'après plusieurs expériences et selon différentes méthodes; il est formé de 1 at. de phosphore sur 3 at. d'hydrogène. MM. Dumas et Buff y admettent une plus grande quantité de phosphore; M. Dumas détermina la composition de ce gaz par le poids spécifique et en le brûlant dans de l'oxigène. J'essayai de suivre cette méthode, mais les nombreuses difficultés que j'y rencontrai me la firent abandonner pour en suivre d'autres. Le gaz hydrogène libre dans le gaz hydrogène phosphoré spontanément inflammable, ne pouvait exercer aucune influence sur les résultats que j'obtins.

1° En dirigeant un courant de gaz sur des quantités pesées de chlorure et de chloride de cuivre, j'obtins, en chauffant modérément, du phosphure de cuivre dont la composition me donna les résultats indiqués plus haut.

2° L'emploi des sulfures de cuivre et de nickel, par leur transformation en phosphures, confirma les premiers résultats.

3° La composition de l'acide hypophosphoreux et de ses sels telle que je l'ai trouvée me fournit le moyen de calculer celle du gaz hydrogène phosphoré. Les hypophosphites se transforment par l'action de l'acide nitrique en bi-phosphates, et la plupart d'entre eux donnent

par l'action de la chaleur du gaz hydrogène spontanément inflammable et un phosphate neutre. Les hypophosphites contiennent juste la quantité nécessaire d'eau pour que son hydrogène puisse former avec la moitié du phosphore de l'acide de l'hydrogène phosphoré, et que l'oxigène de l'eau, conjointement avec celui de l'acide hypophosphoreux et l'autre moitié du phosphore, produise de l'acide phosphorique. On avait fait l'analyse de l'acide hypophosphoreux soit en se servant d'une quantité connue de cet acide pour précipiter l'or métallique d'une solution de chloride d'or, soit en le transformant en acide phosphorique au moyen du chlorure de mercure, et on avait tiré du résultat de ces expériences la conséquence incontestable que l'hydrogène phosphoré est formé de 3 at. d'hydrogène et de 1 at. de phosphore, en partant de la composition de l'acide phosphorique telle que l'ont donnée MM. Berzelius et Dulong.

4° On pourrait m'objecter que par l'action de la chaleur, indépendamment de l'hydrogène spontanément inflammable, les hypophosphites dégagent aussi de l'hydrogène, ce qui en effet a lieu dans des proportions très variables selon le degré de température. Mais le phosphure de cuivre que j'ai obtenu ensuite de la décomposition du chloride de cuivre par le gaz produit de l'hypophosphite de chaux, était tout-à-fait identique avec celui qui résultait de la décomposition du chloride par de l'hydrogène phosphoré produit d'une autre manière.

J'ai pris également le poids spécifique du gaz, mais les résultats que j'ai obtenus diffèrent entièrement de ceux obtenus par M. Dumas.

Le gaz produit par l'hypophosphite de chaux chauffé,

jouit à un très-haut degré de la propriété de s'enflammer à l'air.

M. Rose entre ensuite dans des détails sur l'appareil dont il s'est servi, et sur la méthode suivie par lui pour recueillir les gaz produits en chauffant l'hypophosphite. L'opération terminée, il pesa le résidu du sel employé, il mesura avec beaucoup de soin le volume des gaz, et les laissa séjourner pendant 36 heures sur une solution assez étendue de sulfate d'oxide de cuivre dépouillée d'air atmosphérique par ébullition. Le gaz hydrogène phosphoré se trouva être complètement absorbé après ce temps ; il ne resta que du gaz hydrogène.

M. Rose fit quatre expériences selon cette méthode pour trouver le poids spécifique du gaz hydrogène phosphoré spontanément inflammable. Dans les résultats suivans on a réduit tous les volumes de gaz à 0° c. et à 0^{m},76 barom.

EXPÉRIENCES.	Diminution du poids en grammes de l'hypophosphite de chaux.	Volume du mélange de gaz hydrogène phosphoré et de gaz hydrogène en cent. cub.	Vol. de gaz hydrog. phosphoré absorbé par la solution de sulfate d'oxide de cuivre en centim. cubes.	Volume du résidu de gaz hydrogène en cent. cubes.	Poids du gaz hydrogène en grammes.	Poids du gaz hydrogène phosphoré absorbé en gramm.	Poids spécifique du gaz hydrogène phosphoré.	Poids d'un litre de gaz hydrogène phosphoré en gramm.
I.	0,543	1147,2	306,8	840,6	0,075	0,468	1,175	1,526
II	0,592	1144,0	361,3	782,7	0,070	0,522	1,112	1,445
III.	0,399	1159,6	202,7	956,[illegible]	0,086	0,314	1,191	1,546
IV.	0,205	609,5	111,4	498,1	0,045	0;160	1,109	1,441

Le poids spécifique du gaz hydrogène phosphoré, d'après le calcul (en admettant 1 at. de phosphore sur 3 d'hydrogène et en considérant 1 vol. de gaz formé par

condensation de $1\frac{1}{2}$ vol. d'hydrogène et de $\frac{1}{2}$ de vapeur de phosphore) devrait être = à 1,1846, et le poids d'un litre = à 1,53889 gr. M. Dumas a fixé le poids spécifique à 1,761, et le poids d'un litre à 2,288, ce qui diffère beaucoup des résultats que j'ai trouvés.

J'ai déjà observé que les divers hypophosphites donnaient par la calcination des mélanges de gaz hydrogène et de gaz hydrogène phosphoré, dans des proportions variables. C'est en partie le degré de chaleur, en partie la base du sel, qui exercent la plus grande influence. L'hypophosphite d'oxide de plomb m'a fourni la plus grande quantité de gaz hydrogène phosphoré (1). Une chaleur trop forte peut occasionner la décomposition du gaz en phosphore et en hydrogène.

M. Rose fit aussi plusieurs expériences pour prouver que le gaz spontanément inflammable ne perd point cette qualité en séjournant sur de l'eau ou du mercure, comme on le suppose assez généralement. Il insiste de même sur la parfaite dessication du gaz qu'il opéra par le moyen du chlorure de calcium, qui, sans cette précaution, pourrait contenir des vapeurs de phosphore et augmenter le poids du gaz. Il croit que ce n'est que de cette manière qu'on peut expliquer la différence des résultats obtenus par M. Dumas et des siens, relativement au poids spécifique.

Gaz hydrogène phosphoré obtenu de l'acide phosphoreux.

Les expériences que j'ai faites pour connaître la véri-

---

(1) *Pogg. annal.*, Bd. XII. s. 288.

table composition de ce gaz, ne m'ont pas donné des résultats satisfaisans ; j'avais suivi la méthode employée par MM. Dumas et Buff, et brûlé ce gaz dans de l'oxigène, mais je l'ai abandonnée pour déterminer sa composition d'après le poids spécifique.

On fit chauffer de l'acide phosphoreux dans une cornue en verre vert et passer le gaz sur du chlorure de calcium ; l'appareil était le même que celui dont on a parlé plus haut. La cornue ainsi que le tube du chlorure de calcium furent pesés avant et après l'expérience ; on abandonna les dernières portions de gaz.

La différence entre les résultats de mes recherches antérieures ne pouvait provenir que de la manière dont je faisais agir la chaleur. L'action était-elle prompte et intense, le gaz était plus riche en phosphore ; était-elle lente et faible, il en contenait moins.

Le volume du gaz obtenu a été réduit à 0° c., et 0,76 barom. Les résultats sont les suivans :

EXPERIENCES.	MANIÈRE de faire agir la CHALEUR.	Perte en poids de l'acide phosphoreux en grammes.	Gaz hydrogène phosphoré obtenu en centimètres cubes.	Poids spécifique du gaz hydrogène phosphoré.	Poids d'un litre de gaz hydrogène phosphoré en grammes.
I.	Action prompte.	0,316	206,5	1,175	1,530
II.	*Id.*	0,341	229,5	1,142	1,484
III.	*Id.*	0,228	149,6	1,173	1,524
IV.	*Id.*	0,207	130,5	1,221	1,586
V.	Action lente.	0,215	149,0	1,111	1,443
VI.	*Id.*	0,159	110,9	1,103	1,433

Il paraîtrait, d'après ces expériences, que la composition du gaz hydrogène phosphoré varie selon l'intensité de la chaleur que l'on fait agir sur l'acide phosphoreux hydraté; la différence est peu sensible, mais on la dirait régulière.

Les résultats précédens démontrent assez que la composition du gaz hydrogène phosphoré spontanément inflammable est identique avec celle du gaz obtenu de l'acide phosphoreux. J'ai étudié avec soin l'action de ces deux gaz sur un grand nombre de substances, et ce n'est qu'après avoir reconnu l'identité la plus parfaite dans leurs réactions, et la propriété dont ils jouissent de se transformer, soit, le gaz de l'acide phosphoreux en gaz spontanément inflammable à l'air atmosphérique, soit ce dernier en gaz non inflammable à l'air, que j'ai osé me prononcer sur leur isomérie. Je citerai plus tard les expériences que j'ai faites à ce sujet.

MM. Gay-Lussac et Thenard, ainsi que MM. Dumas et Buff, ont prouvé que les parties constituantes de ces deux gaz s'y trouvent condensées de la même manière, c'est-à-dire que 1 vol. de gaz hydrogène phosphoré contient 1 $\frac{1}{2}$ vol. d'hydrogène.

Je remarquerai encore qu'il ne faut point se servir de cornues en verre blanc pour la préparation du gaz hydrogène phosphoré avec l'acide phosphoreux; l'acide attaque ce verre avec facilité; il se forme un phosphite avec l'alcali du verre, qui, par l'action de la chaleur, devient phosphate en dégageant du gaz hydrogène, comme je l'ai déjà observé (1).

---

(1) *Pogg. annal.*, B. IX, s. 28.

Gaz hydrogène phosphoré obtenu de l'acide hypophosphoreux.

J'ai déjà remarqué que ce gaz était en tout semblable à celui de l'acide phosphoreux (1). M. Dumas a obtenu le même résultat, mais je n'ai jamais pu remarquer comme lui (2) du phosphore libre par la décomposition de l'acide hypophosphoreux, à moins qu'il n'y eût eu une détonation dans l'appareil. J'ai indiqué, de plus, que l'on pouvait regarder l'acide hypophosphoreux comme une combinaison d'hydrogène phosphoré et d'acide phosphorique, mais non d'acide phosphoreux (3).

Gaz hydrogène phosphoré obtenu du phosphure de chaux par l'acide hydrochlorique.

M. Rose n'a point examiné le gaz obtenu de cette manière par M. Dumas, gaz qui, selon lui, ne contient point d'hydrogène libre, mais qui est du gaz hydrogène phosphoré au minimum de phosphore. Il remarque seulement que la production de gaz hydrogène ne peut avoir lieu en l'absence de bases libres.

Gaz hydrogène phosphoré des phosphites d'oxidule de manganèse et d'oxide de plomb, et des hypophosphites d'oxides de cobalt et de nickel.

M. Rose, dans un travail antérieur (4) sur les phos-

(1) *Pogg. annal.*, Bd. IX, 225.

(2) *Ann. de Chimie et de Physique*, XXXI, 123.

(3) *Pogg. annal.*, Bd. IX, 582.

(4) *Pogg. annal.*, vol. XII, pag. 549 et 90.

phites et les hypophosphites, et les gaz qu'on en obtient par la calcination, ne s'était pas prononcé sur la nature de leur composition. Il était en doute s'il fallait les regarder comme un mélange ou une combinaison de 1 at. de phosphore sur 5 at. d'hydrogène, ce qui aurait fait correspondre les deux gaz hydrogènes phosphorés aux acides phosphoreux et phosphorique. Pour décider la question, il a cherché à déterminer le poids spécifique du gaz que l'on obtient en chauffant du phosphite d'oxide de plomb.

La perte en poids du phosphite d'oxide de plomb était de 0,106 gr. — Mélange de gaz hydrogène phosphoré et de gaz hydrogène, 771,1 c. c. — Gaz hydrogène phosphoré absorbé par une solution d'oxide de cuivre, 24,9 c. c. — Résidu de gaz hydrogène = 746,2.

Poids du gaz hydrogène obtenu..........	=	0,067 gr.
Poids du gaz hydrogène phosphoré absorbé	=	0,039
Poids spécifique de ce dernier.........	=	1,205
Poids d'un litre du même.............	=	1,566

Ce résultat suffit pour prouver l'identité parfaite du gaz hydrogène phosphoré avec celui obtenu par un autre mode de préparation.

Sur les combinaisons de l'hydrogène phosphoré avec d'autres substances.

L'hydrogène phosphoré, quant à sa composition, n'a d'analogie qu'avec l'ammoniaque, et selon les expériences de MM. Dumas et Soubeiran, avec l'hydrogène arseniqué. D'après les recherches que j'ai faites, je me suis

convaincu que réellement l'ammoniaque et l'hydrogène phosphoré ont plus d'analogie entre eux, quant aux propriétés dont jouissent leurs combinaisons, qu'il ne paraît. La différence que l'on remarque dans leurs propriétés chimiques tient particulièrement à la grande solubilité de l'ammoniaque dans l'eau, tandis que l'hydrogène phosphoré y est très peu soluble; elle tient peut-être plus encore à ce que l'hydrogène a une plus grande affinité pour l'azote dans l'ammoniaque que le phosphore pour l'hydrogène dans l'hydrogène phosphoré. Ce dernier est décomposé par un grand nombre de substances, et la chaleur d'une lampe à esprit de vin suffit pour le décomposer sinon entièrement, du moins en partie.

Le peu de solubilité de l'hydrogène phosphoré dans l'eau paraît être une des causes principales de ce qu'il ne forme point de sels avec les oxacides; je ne suis parvenu à le combiner qu'avec des substances anhydres, mais l'eau décompose toutes ces combinaisons, et elle en chasse l'hydrogène phosphoré sous forme de gaz.

L'acide sulfurique se combine d'ailleurs avec l'hydrogène phosphoré, comme l'a déjà observé M. Buff, mais cette combinaison ne possède pas la moindre propriété d'un sel; elle est décomposée par l'eau, qui en dégage le gaz non inflammable et en dissout une partie. La solution de nitrate d'argent et de chloride de mercure y produit un précipité jaune, ce qui prouve que l'acide sulfurique avait dissous l'hydrogène phosphoré sans le décomposer. Cette solution se décompose au bout de vingt-quatre heures, même en vase clos : elle devient trouble, et l'eau en précipite une poudre jaune qui n'est

autre chose que du soufre. Le liquide en cet état contient de l'acide phosphorique.

L'acide sulfurique anhydre et solide ne se combine pas avec l'hydrogène phosphoré ; un courant de ce gaz sur l'acide dépose du phosphore rouge, il s'en dégage en même temps une forte odeur d'acide sulfureux.

L'hydrogène phosphoré se combine particulièrement avec quelques chlorures métalliques volatils, en quoi il ressemble à l'ammoniaque. Les recherches que j'ai faites sur les différentes combinaisons du gaz spontanément inflammable et de celui de l'acide phosphoreux avec ces substances, m'ont donné des résultats qui établissent l'identité de composition de ces deux gaz.

Combinaisons de l'hydrogène phosphoré avec le chloride de titane.

Les substances obtenues par les deux gaz hydrogènes phosphorés avec le chloride de titane, ont les mêmes caractères extérieurs ; les réactifs produisent les mêmes résultats. Il ne se dégage point d'acide hydrochlorique pendant que le gaz et le chloride se combinent ; l'eau décompose la combinaison formée ; le chloride de titane se dissout dans l'eau, et le gaz hydrogène phosphoré qui se dégage ne s'enflamme plus à l'air ; la potasse pure, le carbonate de potasse, le carbonate d'ammoniaque et l'acide hydrochlorique déterminent la même décomposition, à cette exception près que le chloride est précipité comme acide titanique. L'ammoniaque liquide précipite aussi l'acide titanique, mais le gaz qui se dégage est spontanément inflammable.

On voit que de cette manière on peut aisément convertir du gaz inflammable en gaz non inflammable à l'air, et *vice versâ;* car si la combinaison a été produite par le premier de ces gaz, on obtiendra le second en la traitant avec de l'eau ou d'autres liquides; il en est de même de ce dernier qui, de gaz non inflammable, se convertira par la décomposition avec de l'ammoniaque liquide en gaz inflammable.

Ce sont particulièrement ces recherches qui, je l'avoue, ont contribué le plus à me convaincre de l'identité de composition des deux gaz hydrogènes phosphorés, qui ne se sont point altérés pendant ces expériences.

Le chloride de titane et d'hydrogène phosphoré a beaucoup d'analogie avec le chloride de titane et d'ammoniaque; chauffé sans accès d'air, il se décompose comme lui; il se dégage du gaz hydrochlorique mêlé d'un peu de gaz hydrogène phosphoré, ce qui a surtout lieu quand la substance est bien saturée d'hydrogène phosphoré; il y a alors du titane réduit, et la plus grande partie de la combinaison se sublime. Il se dépose aussi du phosphore, mais en petite quantité; on trouve ordinairement aussi dans le résidu de l'acide titanique mêlé à du titane en plus ou moins grande dose, ce qu'on ne peut empêcher entièrement à cause de l'accès de l'air et de l'humidité pendant l'opération.

Le chloride de titane et d'hydrogène phosphoré sublimé jouit de presque toutes les propriétés du chloride non sublimé; cependant il y a une différence dans leur composition. Je m'en assurai par deux expériences directes.

La substance, sublimée avec beaucoup de soin, fut dissoute dans de l'eau qu'on chauffa assez long-temps pour lui enlever l'odeur d'hydrogène phosphoré, on précipita l'acide titanique par de l'ammoniaque, on filtra, et on détermina le chlore dans le liquide sursaturé d'acide nitrique par une solution de nitrate d'argent.

J'obtins de cette manière de gr. 0,854 de la substance :

Acide titanique....	0,290
Chlorure d'argent..	2,367

ou bien 20,47 de titane et 68,38 de chlore sur cent parties. Mais comme il ne faudrait que 59,67 part. de chlore sur 20,47 de titane pour former le chloride de titane, on peut admettre que la substance sublimée est un sel double composé de chloride de titane et d'hydrochlorate d'hydrogène phosphoré. Ce sel est donc formé, d'après les résultats fournis par l'analyse, de 3 at. de chloride de titane et de 2 at. d'hydrochlorate d'hydrogène phosphoré.

$$3\,Ti\ Cl^2 + 2\ (Cl\,H + P\,H^3);$$

et il est composé d'après le calcul, sur cent parties

De titane..................	20,46
Chlore du chloride de titane..	59,67
Acide hydrochlorique.......	10,22
Hydrogène phosphoré.......	9,65
	100,00

Chloride de titane et d'ammoniaque.

Quelques nouvelles recherches sur cette substance serviront à démontrer davantage l'analogie qui existe entre les combinaisons d'ammoniaque et d'hydrogène phosphoré.

En traitant le chloride de titane avec du gaz ammoniacal sec, on obtient une substance brune et solide, qui, pour la couleur, ressemble au chloride de titane et d'hydrogène phosphoré; elle ne donne point de vapeurs à l'air, mais elle en attire l'humidité et devient blanche. Il est difficile d'en déterminer le point de saturation, parce qu'elle absorbe très lentement les dernières portions d'ammoniaque, même quand elle se trouve entourée d'une atmosphère de ce gaz.

L'analyse m'a donné les résultats suivans :

	I.	II.
Chlore......	56,25	55,70
Titane.......	19,40	19,22
Ammoniaque .	24,35	25,08
	100,00	100,00

La méthode que j'ai suivie était la même que pour le chloride de titane et d'hydrogène phosphoré. Une analyse antérieure ne m'avait donné que 20,63 pour cent d'ammoniaque.

En calculant la composition de cette substance d'après ces résultats, on aurait une combinaison de

1 at. chloride de titane,
4 at. simples ou 2 at. doubles d'ammoniaque;

et sur cent :

Chloride de titane. .	73,49
Ammoniaque.	26,51
	100,00

En chauffant ce chloride, on obtient du titane métallique ; il se sublime une matière jaunâtre ; il se dégage en même temps du gaz hydrochlorique, quelquefois aussi de l'ammoniaque quand le chloride en est très saturé. Le résidu du titane métallique se trouve mêlé avec de l'acide titanique dès que la substance a été en contact avec l'air et l'humidité.

0,881 gr. de chloride sublimé donnèrent 0,200 gr. acide titanique, et 2,4885 gr. chlorure d'argent ; ou bien, 13,68 titane et 69,68 chlore sur cent. En admettant que l'excès de chlore soit combiné comme acide hydrochlorique avec l'ammoniaque, le chloride serait formé de 1 at. de chloride de titane et de 3 at. simples d'hydrochlorate d'ammoniaque.

$$Ti\ Cl^2 + 3\ (Cl\ H + N\ H^3);$$

et sur cent parties de

Titane.	13,85
Chlore.	40,36
Acide hydrochlorique. . .	31,12
Ammoniaque.	14,67
	100,00

Je suis bien loin de vouloir regarder cette analyse comme décisive, car je trouvai plus tard que l'hydrochlorate d'ammoniaque était contenu dans cette combinaison en quantité plus considérable ; il est possible

d'ailleurs qu'il existe plusieurs degrés de combinaison, et que la calcination ait contribué à changer la composition de cette substance.

Le chloride de titane et d'hydrogène phosphoré non sublimé est décomposé en majeure partie, même à froid, par le gaz ammoniaque sec ; il y a dégagement de gaz hydrogène phosphoré et formation de chloride de titane et d'ammoniaque. Je n'ai pas réussi à isoler l'hydrochlorate d'hydrogène phosphoré qui, par ses propriétés, devrait avoir de l'analogie avec l'hydrochlorate d'ammoniaque.

Un mélange de gaz hydrogène phosphoré et de gaz hydrochlorique n'a pas changé de volume, pas même par l'action du soleil et de la chaleur. Un fait cependant semblerait indiquer une combinaison des deux gaz, c'est qu'un courant de gaz hydrogène phosphoré tiré de l'acide phosphoreux, mêlé avec du gaz hydrochlorique, et dirigé à travers de l'ammoniaque liquide, en sort spontanément inflammable ; le gaz hydrochlorique en ce cas est absorbé par l'ammoniaque.

Hydriodate d'hydrogène phosphoré.

Cette substance a été découverte, comme on sait, par M. Gay-Lussac. On l'obtient, d'après sa méthode, en mêlant de l'iode avec un excès de phosphore et un peu d'eau, et en faisant agir la chaleur sur le mélange ; on peut employer l'acide hydrochlorique au lieu de l'eau pour humecter le phosphore.

M. Rose entre dans des détails sur la méthode qu'il a suivie pour obtenir cet hydriodate à l'état de pureté. Les

cristaux qu'il forme sont déliquescens et dégagent alors de l'hydrogène phosphoré. Ce qui distingue surtout l'hydriodate de l'hydrochlorate, c'est que les liquides aqueux, même l'ammoniaque liquide concentrée, n'en dégagent que du gaz hydrogène phosphoré non inflammable à l'air.

Cette substance se volatilise à une chaleur modérée; si le degré de température est trop élevé, elle se décompose. On en fit l'analyse de la manière suivante: un tube de verre contenant de l'hydriodate sublimé et ouvert à un de ses bouts, fut plongé dans de l'eau, mais de manière que les vapeurs aqueuses seulement pussent agir sur la substance. Le dégagement de gaz hydrogène phosphoré se fit très lentement; le liquide qui tenait l'acide hydriodique en dissolution ne fut traité avec du nitrate d'argent, auquel on avait ajouté de l'acide nitrique, que quand il eut perdu toute odeur de gaz hydrogène phosphoré. L'iodure d'argent servit à déterminer la quantité d'acide hydriodique, et comme le tube avait été pesé avant et après l'opération, on put calculer par la perte la quantité d'hydrogène phosphoré.

Malgré les précautions qu'on employa pour empêcher la réduction de l'argent par l'hydrogène phosphoré et par l'acide phosphoreux provenant de l'oxidation de ce dernier, on ne put obtenir l'iodure d'argent sans qu'il n'eût une légère teinte brunâtre. Les résultats trouvés par l'analyse étaient:

Acide hydriodique....	79,09
Hydrogène phosphoré.	20,91
	100,00

En calculant la composition sur 1 at. d'acide et 1 at. d'hydrogène phosphoré, on trouve :

Acide hydriodique....	78,73
Hydrogène phosphoré.	21,27
	100,00

Cette combinaison a cela de remarquable qu'elle est entièrement analogue à l'hydriodate et à l'hydrochlorate d'ammoniaque, composés d'un nombre égal d'atomes d'ammoniaque et d'acide hydriodique ou hydrochlorique.

On a remarqué plus haut que l'identité de composition des différens hydrogènes phosphorés était confirmée particulièrement par la manière d'agir du chloride de titane et d'hydrogène phosphoré. Je ne puis dire par quelle cause l'ammoniaque seule convertit le gaz non inflammable en gaz inflammable à l'air; ce ne peut être la chaleur produite par l'absorption du chloride de titane ou de l'acide hydrochlorique par l'ammoniaque, car la potasse pure dans ce cas produit aussi de la chaleur sans que cet effet s'en suive.

Il paraît cependant que la chaleur, dans quelques cas, peut rendre le gaz hydrogène phosphoré spontanément inflammable, car j'ai remarqué qu'en traitant une assez grande quantité de chloride de titane et d'hydrogène phosphoré sublimé avec beaucoup d'eau bouillante, il s'en dégageait du gaz spontanément inflammable; j'obtins aussi ce dernier en traitant de l'hydriodate d'hydrogène phosphoré avec de l'ammoniaque ; il se dégagea de

même du chlorure d'aluminium et d'hydrogène phosphoré que je fis dissoudre dans l'eau, qui par là fut portée à une température assez élevée.

Le gaz hydrogène phosphoré spontanément inflammable peut perdre quelquefois cette propriété en séjournant sur du mercure. Le gaz de l'acide phosphoreux, par contre, peut devenir inflammable dans ces mêmes circonstances, et dès qu'il est mis en contact avec l'air. Il le devient toujours dès qu'il est mêlé avec de l'air atmosphérique et qu'on le tient sur du mercure; dans ce cas il y a toujours explosion quelques heures après.

Le gaz hydrogène, qui est toujours mêlé au gaz hydrogène phosphoré spontanément inflammable obtenu soit en traitant par le phosphore les alcalis et l'eau, soit en calcinant les hypophosphites, ne peut être cause de cette inflammabilité; car le gaz produit par l'action de l'ammoniaque sur le chloride de titane et d'hydrogène phosphoré, ne contient point de gaz hydrogène libre, et jouit cependant de la propriété de s'enflammer à l'air.

Chloride d'étain et d'hydrogène phosphoré.

Les substances que l'on obtient en traitant le chloride d'étain soit par le gaz spontanément inflammable, soit par le gaz de l'acide phosphoreux, sont absolument identiques; ce nouveau composé est jaune, solide; il répand des vapeurs à l'air et en absorbe l'humidité. Il ne s'en dégage point de gaz hydrochlorique. L'eau décompose ce corps de suite; le gaz hydrogène phosphoré qui se dégage ne s'enflamme point à l'air; il se

forme un précipité jaune qui est du phosphure d'étain; le liquide filtré contient alors de l'oxidule d'étain, ou plutôt du chlorure d'étain. L'ammoniaque liquide seule dégage du gaz spontanément inflammable de ce chloride.

La chaleur agit tout autrement sur cette substance que sur le chloride de titane et d'hydrogène phosphoré. Il se dégage du gaz hydrochlorique; il y a du phosphore sublimé, et on a un résidu de chlorure d'étain. Je me voyais donc réduit, pour mes recherches, à me servir d'un chloride non purifié par sublimation; il m'était impossible d'obtenir des résultats satisfaisans, car d'un côté, la difficulté de reconnaître d'une manière précise le point de saturation du chloride avec l'hydrogène phosphoré, d'un autre côté, la facilité avec laquelle cette substance s'altère à l'air, étaient cause que dans mes recherches, malgré tout le soin que j'y ai mis, je ne pus parvenir à un parfait accord entre les résultats.

Le phosphure d'étain précipité est une combinaison de 1 at. d'étain et de 3 at. de phosphore; on l'obtient, mais en quantités très variables, en traitant le chloride d'étain et d'hydrogène phosphoré avec de l'eau. Si le dégagement de gaz hydrogène phosphoré s'opère plus ou moins vite, la quantité de phosphure d'étain en est plus ou moins considérable.

On détermina la composition de cette substance de la manière suivante : on la renferma, après l'avoir pesée aussi vite que possible, dans un flacon, et on y versa de l'eau; on boucha le flacon quand tout le gaz hydrogène phosphoré se fut dégagé, on laissa déposer ensuite le phosphure d'étain à l'abri de l'air; si on n'usait de

cette précaution, il pourrait s'oxider; on le fit sécher dans le vide après l'avoir recueilli sur un filtre. Le liquide fut traité ensuite avec du gaz hydrogène sulfuré. Le sulfure d'étain formé dans cette circonstance était au minimum de sulfuration; on le convertit en oxide en le traitant par de l'acide nitrique et en le calcinant.

Le liquide séparé du sulfure d'étain, et traité par le sulfate de cuivre pour éloigner l'hydrogène sulfuré qui s'y trouvait en excès, contenait encore du chlore. On détermina ce dernier par une solution d'argent, mais on obtint toujours des quantités de chlore trop petites par rapport à l'étain. L'humidité que le phosphure d'étain contient, et dont il est difficile de le débarrasser, est principalement cause de cette différence dans les résultats.

En calculant la composition de ce chloride d'après les quantités de chlore obtenu dans trois expériences, on trouve le rapport suivant :

	I.	II.	III.
Chloride d'étain......	90,67	92,97	91,36
Hydrogène phosphoré..	9,33	7,03	8,64
	100,00	100,00	100,00

D'après ces résultats on peut envisager cette combinaison comme formée de 3 at. de chloride d'étain et de 2 at. d'hydrogène phosphoré et sur cent parties de

Chloride d'étain.....	91,88
Hydrogene phosphoré.	8,12
	100,00

On peut très bien expliquer d'après cette composition les phénomènes qui ont lieu quand on chauffe cette substance. L'hydrogène de l'hydrogène phosphoré peut former juste de l'acide hydrochlorique avec la moitié du chlore du chloride d'étain; il se dégage sous forme de gaz, tandis que le chloride se transforme en chlorure d'étain et que le phosphore de l'hydrogène phosphoré se sublime.

Chloride d'étain et d'ammoniaque (1).

J'ai repris cette substance que j'avais déjà soumise à une analyse, mais qui ne s'accorde pas avec celle que publia M. Persoz. Je me servis cette fois-ci de chloride non sublimé, quoique je n'ai pu remarquer aucune altération dans le chloride sublimé. La quantité de chlore ayant été déterminée, on calcula d'après cette substance les quantités d'étain et d'ammoniaque contenues dans le chloride dont la composition a été trouvée être de

Chloride d'étain..	86,73
Ammoniaque....	13,27
	100,00

Ma première analyse se trouve confirmée par ce résultat qui répond à 1 at. de chloride d'étain et 2 at. ou 1 at. double d'ammoniaque. M. Persoz y a trouvé 20,101 pour cent d'ammoniaque.

Le chloride non sublimé contient un peu d'ammoniaque libre qui se dégage par la sublimation. Ce chloride,

(1) *Pogg. annal.*, XVI, 63.

de toutes les combinaisons des chlorures métalliques volatils dont j'ai fait l'analyse, est celle dans laquelle les principes constituans se trouvent le plus intimement combinés; l'eau ne la décompose pas; on peut même la faire sublimer dans une atmosphère d'hydrogène sans que la composition en soit altérée.

C'est en cela surtout que l'ammoniaque se distingue de l'hydrogène phosphoré. Ce dernier est décomposé avec beaucoup plus de facilité que l'ammoniaque dans les combinaisons qu'il forme avec le chloride d'étain, quoiqu'elles aient d'ailleurs de l'analogie entre elles pour les substances qui en sont produites, et que leur composition soit la même.

Le gaz hydrogène phosphoré n'agit point à froid sur le chloride d'étain et d'ammoniaque; par l'action d'une chaleur modérée ce dernier devient rougeâtre à sa surface pendant que l'ammoniaque se dégage, et il paraît qu'une partie est transformée en chloride d'étain et d'hydrogène phosphoré.

Je n'ai pas assez examiné les phénomènes qui ont lieu quand on fait agir le gaz ammoniaque à froid sur le chloride d'étain et d'hydrogène phosphoré.

Perchloride d'antimoine et d'hydrogène phosphoré.

Le gaz hydrogène phosphoré forme avec le perchloride d'antimoine une substance solide rouge. Il se dégage des vapeurs de gaz hydrochlorique. Le nouveau composé traité avec de l'ammoniaque donne du gaz spontanément inflammable ; avec de l'eau et d'autres liquides , du gaz non inflammable.

Perchloride d'antimoine et d'ammoniaque.

Le gaz ammoniaque sec réagit fortement sur le chloride d'antimoine ; il se fait en même temps un grand dégagement de chaleur. La substance qui en provient n'est pas déliquescente ; soumise à l'action d'une chaleur modérée, elle devient blanche, sans autre altération ; un plus haut degré de température la sublime sans qu'il y ait dégagement d'ammoniaque ou de gaz hydrochlorique ; la matière sublimée conserve la couleur blanche. Je n'ai pas encore fait de recherches sur cette matière.

Chlorure d'aluminium et d'hydrogène phosphoré.

La combinaison du chlorure d'aluminium et du gaz hydrogène phosphoré s'opère très lentement à froid ; les propriétés de cette substance sont les mêmes que celles des autres combinaisons de l'hydrogène phosphoré avec les chlorures volatils. L'eau la décompose, en dissolvant le chloride et en dégageant le gaz hydrogène phosphoré non inflammable. L'ammoniaque liquide en dégage constamment le gaz inflammable à l'air. J'ai observé aussi qu'une grande quantité de cette substance traitée avec de l'eau dégageait ce dernier gaz.

En calculant la composition d'après le chlore obtenu par précipitation, le chloride se trouve être formé sur cent parties de :

96,33 de chlorure d'aluminium,
3,67 d'hydrogène phosphoré.

En faisant sublimer cette substance, et en y dirigeant

en même temps un courant de gaz spontanément inflammable, on obtient un produit cristallisé qui absorbe une grande quantité de gaz. L'eau et l'ammoniaque liquide produisent les mêmes réactions que sur la substance non sublimée. Cent parties sont composées de

91,29 chlorure d'aluminium,
8,71 hydrogène phosphoré,

ce qui répond à 3 atomes de chlorure et à 1 atome de hydrogène phosphoré ($3\ Al\,Cl^3 + PH^3$). Cent parties d'après cette formule seraient formées de :

92,10 chlorure d'aluminium,
7,90 hydrogène phosphoré.

La combinaison du chlorure d'aluminium et de l'hydrogène phosphoré opérée à froid répondrait à 6 atomes de chlorure sur 1 atome d'hydrogène phosphoré. Je n'ai point examiné si, en effet, elle ne contenait que la moitié d'hydrogène phosphoré de celle préparée par sublimation.

Chlorure d'aluminium et d'ammoniaque.

En dirigeant un courant de gaz ammoniaque sec sur du chlorure d'aluminium, on n'aperçoit d'abord aucune réaction sensible; mais bientôt il se produit subitement une si forte chaleur, que la combinaison en est liquéfiée. On peut sublimer cette dernière sans que le chlorure d'aluminium se décompose.

En calculant la composition de cette substance d'après l'alumine et le chlore obtenu par l'analyse, on la trouve formée de

Chlorure d'aluminium....	75,30
Ammoniaque............	25,70
	100,00

On peut la distiller sans résidu, mais avec perte d'un peu d'ammoniaque. L'analyse que je fis de la substance distillée me donna la composition suivante :

Chlorure d'aluminium....	81,78
Ammoniaque............	18,22
	100,00

On peut obtenir cette combinaison au minimum d'ammoniaque en distillant la substance dans une atmosphère de gaz hydrogène. Elle se distingue des deux premières en ce qu'elle se dissout entièrement dans l'eau. Elle est composée de

Chlorure d'aluminium....	87,00
Ammoniaque............	13,00
	100,00

ce qui répondrait à des atomes égaux de chlorure d'aluminium et d'ammoniaque. Le calcul, d'après cette composition, donne 88,62 chlorure sur 11,38 ammoniaque pour cent.

L'hydrogène phosphoré et l'ammoniaque se comportent de la même manière avec le chlorure de glucynium; mais je n'ai pas poussé mes recherches assez loin pour pouvoir décrire ces combinaisons d'une manière satisfaisante.

Chloride de fer et d'hydrogène phosphoré.

L'affinité puissante du fer pour le phosphore détermine toujours, et même à froid, la décomposition du gaz et du chloride. Il se dégage du gaz hydrochlorique et il se forme du phosphure de fer, quand on dirige un courant de gaz hydrogène phosphoré sur du chloride de fer.

Chloride de fer et d'ammoniaque.

Le chloride de fer absorbe lentement le gaz ammoniaque, et se combine avec lui. Cette substance ressemble au chloride de fer, elle absorbe l'humidité de l'air plus lentement que ce dernier; elle se dissout dans l'eau en la colorant en rouge foncé.

L'analyse donna les résultats suivans :

Chloride de fer..........	91,00
Ammoniaque............	9,00
	100,00

Ce qui répond à des atomes égaux de chloride de fer et d'ammoniaque, et sur cent parties on aurait 90,34 de chloride, et 9,66 d'ammóniaque.

Exposée à une température élevée, cette substance se volatilise en partie sans se décomposer; dans une autre partie le chloride se convertit en chlorure de fer; mais il ne se réduit pas en fer métallique, pas même quand on l'expose à un courant de gaz ammoniaque et qu'on élève la température; il est probable cependant qu'une plus forte chaleur le réduirait.

Chlorure de chrome et hydrogène phosphoré.

Le gaz hydrogène phosphoré n'agit point à froid sur le chlorure de chrome; mais à une température plus élevée il se forme du phosphure de chrome, et il se dégage du gaz hydrochlorique.

M. Liebig a déjà indiqué que l'ammoniaque réduisait le chlorure de chrome à l'état métallique.

Chlorure de soufre et hydrogène phosphoré.

Le gaz hydrogène phosphoré spontanément inflammable produit dans le chlorure de soufre purifié un fort dégagement de bulles de gaz hydrochlorique ; le chlorure de soufre s'épaissit, et en continuant l'opération il se transforme en un liquide visqueux jaunâtre. Le gaz non inflammable produit les mêmes phénomènes ; on peut le transformer facilement en gaz inflammable à l'air en traitant la substance avec de l'ammoniaque.

La substance que l'on obtient de cette manière, mise en contact avec de l'eau, devient blanche à sa surface, tout le liquide prend peu à peu cette couleur en dégageant une forte odeur d'hydrogène sulfuré. On voit bientôt se déposer du soufre sous forme de poudre. En la traitant avec de l'acide nitrique, elle s'oxide aussi facilement que le chlorure de soufre; on trouve alors dans le liquide, outre l'acide sulfurique, de l'acide phosphorique.

Les recherches que je fis sur cette substance me donnèrent les résultats suivans :

Soufre......	60,93
Chlore......	28,30
Phosphore...	10,77
	100,00

Elle serait formée d'après cela de 5 atomes de soufre, 2 atomes de chlore et 1 atome de phosphore, et sur cent parties de :

Soufre......	61,16
Chlore	26,91
Phosphore...	11,93
	100,00

Comme le chlorure de soufre d'après mes recherches est formé d'atomes égaux de soufre et de chlore, on pourrait envisager cette substance comme une combinaison de 2 atomes de chlorure de soufre et de 1 atome de sulfure de phosphore (composé de 3 atomes de soufre et de 1 atome de phosphore) $2\,Cl\,S + PS^3$. Elle serait d'après cela une espèce de sulfosel dont la base pourrait être le chlorure de soufre ou le phosphure de soufre.

On obtient cette substance, comme on l'a vu, en faisant agir le gaz hydrogène phosphoré sur le chlorure de soufre. Deux atomes d'hydrogène phosphoré, en agissant sur dix atomes de chlorure de soufre, en décomposent six ; toute la quantité de chlore de ces derniers forme avec tout l'hydrogène de l'hydrogène phosphoré, du gaz hydrochlorique qui se dégage tandis que le soufre et le phosphore des substances décomposées se combinent avec les quatre atomes de chlorure de soufre non décomposés pour former la nouvelle combinaison.

Elle est décomposée par l'eau qui, en oxidant le phosphore du phosphure du soufre, produit de l'hydrogène sulfuré avec le soufre; de plus le chlorure de soufre perd la motié du soufre qui se transforme en acide hyposulfureux ; cet acide devient acide sulfureux en abandonnant du soufre, et se convertit enfin par l'action d'une partie de l'hydrogène sulfuré qui s'est formé en soufre et en eau.

Il ne faut pas confondre cette nouvelle combinaison avec celle que M. Sérullas a découverte il y a quelque temps, et qui est formée aussi de phosphore, de chlore et de soufre. Elle se distingue de cette dernière tant par ses propriétés que par sa composition.

Chlorure de soufre et d'ammoniaque.

On l'obtient en traitant du chlorure de soufre purifié avec du gaz ammoniaque sec; il se forme une substance rouge, qui peu à peu devient plus foncée et pulvérulente; on voit en même temps se former des vapeurs d'une belle couleur rouge. En exposant cette substance à l'air, elle perd sa couleur et devient blanche.

Elle se dissout dans l'eau en déposant du soufre. Je l'ai trouvée formé de :

Chlorure de soufre.......	79,19
Ammoniaque............	20,81
	100,00

Ce qui répond à une combinaison d'un atome de chlorure de soufre avec un 1 atome d'ammoniaque *Cl S* +

NH^3, et en calculant sa composition d'après cette formule, de

Chlorure de soufre.......	79,76
Ammoniaque.............	20,24
	100,00

Chlorure de phosphore et hydrogène phosphoré.

Les 2 gaz hydrogènes phosphorés produisent dans le chlorure de phosphore liquide un dégagement de gaz hydrochlorique ; le liquide devient jaune, il se dépose du phosphore jaune qui, surtout exposé à la lumière, devient bientôt rouge. Il est probable qu'en continuant l'opération, le chlorure de phosphore eût bientôt perdu tout le chlore.

Le chloride de phosphore solide présente les mêmes phénomènes, seulement il se transforme d'abord en chlorure liquide et abandonne du phosphore.

Chlorure de phosphore et d'ammoniaque.

L'ammoniaque agit tout autrement sur le chlorure de phosphore. Davy a déjà obtenu, il est vrai, les deux combinaisons connues de chlorure de phosphore et d'ammoniaque ; mais leur composition et même une partie de leurs propriétés n'ont pas été déterminées avec exactitude.

L'action de l'ammoniaque sèche sur le chlorure de phosphore liquide est forte ; il se produit une chaleur élevée, il se forme une matière dure, blanche et pulvérulente qui présente des tâches brunâtres en quelques

endroits. Ces dernières proviennent du phosphore libre, dont on ne dépouille le chlorure de phosphore qu'avec beaucoup de difficultés. Je renvoie à un autre mémoire les phénomènes remarquables que présente le chlorure de phosphore et d'ammoniaque quand on le chauffe à l'abri de l'air.

On ne peut le dissoudre qu'en partie et très difficilement dans l'eau, même en faisant bouillir long-temps; l'ammoniaque liquide ne le dissout non plus. On y parvient cependant par l'acide nitrique, surtout à l'aide de la chaleur; il se dégage alors des vapeurs d'acide nitreux, et la solution contient des acides hydrochlorique et phosphorique.

Les acides hydrochlorique et sulfurique le dissolvent aussi : le premier contient alors de l'acide phosphoreux, le second fait dégager des vapeurs d'acide hydrochlorique.

Il est décomposé lentement par une solution de potasse pure, et transformé en chlorure de potassium et en phosphite de potasse pendant qu'il se dégage de l'ammoniaque. En le traitant avec une solution concentrée de carbonate de potasse, en l'évaporant jusqu'à siccité et en chauffant la masse évaporée, il se dégage du gaz hydrogène par la décomposition du phosphite de potasse qui s'enflamme par la petite quantité de phosphore libre contenue dans cette substance.

En sursaturant la dissolution de la potasse pure ou du carbonate de potasse avec de l'acide hydrochlorique, elle produit, dans une solution de chloride de mercure, un précipité de chlorure de mercure. La dissolution avec l'acide hydrochlorique précipite du phosphite de barite

dans le chlorure de barium, en y ajoutant de l'ammoniaque; en sursaturant la substance avec de l'acide nitrique, le nitrate d'argent y produit un précipité de chlorure d'argent.

En la calcinant avec du carbonate de potasse il se dégage de l'ammoniaque pendant l'opération; la matière alors est entièrement soluble dans l'eau, et contient du chlorure de potassium et du phosphate de potasse. Mise en contact avec de l'hydrate de potasse fondu, la décomposition se fait avec tant d'énergie que le dégagement d'ammoniaque est accompagné d'ignition. L'eau dissout entièrement la masse calcinée.

Trois expériences faites en traitant le chlorure de phosphore et d'ammoniaque avec du carbonate de soude ou de potasse, en sursaturant avec de l'acide nitrique et en précipitant le chlore avec une solution d'argent, ont donné les résultats suivans :

1re analyse	46,98	pour cent de chlore.
2e	47,69	
3e	47,26	

D'après ces résultats, cette substance serait formée de 1 atome de chlorure de phosphore et de 5 atomes d'ammoniaque, et elle contiendrait 47,55 pour cent de chlore. En cent parties elle serait composée de

Chlorure de phosphore...	61,60
Ammoniaque............	38,40
	100,00

Chloride de phosphore et d'ammoniaque.

Le chloride de phosphore solide, comme le chlorure, absorbe très vite le gaz ammoniaque sec; mais la combinaison qu'il forme avec ce dernier se décompose en partie avec bien plus de facilité que celle du chlorure. Ce dernier se conserve sans altération dans un flacon bien bouché et rempli de gaz ammoniaque. Il n'en est pas de même du chloride de phosphore et d'ammoniaque, dans lequel on ne trouve plus aucune trace d'ammoniaque libre quand même il a été conservé dans un flacon bien bouché et rempli de ce dernier gaz.

Il présente les mêmes phénomènes que le chlorure sous le rapport de sa solubilité dans l'eau et dans les acides; les carbonates de potasse et de soude produisent les mêmes résultats, ainsi que la potasse pure. Il est solide cependant dans l'ammoniaque liquide. Dans une première analyse, je calcinai le chlorure avec du carbonate de soude; dans une seconde, je le fis dissoudre dans une solution de carbonate de potasse. La première donna 55,94 pour cent de chlore; la seconde 59,34 pour cent. La dernière approcherait d'une combinaison de 1 atome de chloride de phosphore et de 5 atomes d'ammoniaque; ce qui ferait pour cent parties :

Chloride de phosphore....	70,84
Ammoniaque............	29,16
	100,00

Je n'assurerai cependant pas que c'est là la véritable

composition de cette substance, car une autre expérience me donna 73,55 pour cent de chlore.

Sulfure de potassium avec de l'hydrogène phosphoré.

Le gaz hydrogène phosphoré spontanément inflammable sec n'agit point à froid sur le sulfure de potassium; mais dès qu'on en élève la température, il y a dégagement de gaz hydrogène sulfuré, et il se transforme enfin en une matière blanche, quand le dégagement a entièrement cessé. Le sulfure dont je me suis servi est le même que Berzélius appelle quatrième sulfure, et qui sur 2 atomes de potassium contient 7 de soufre. L'opération avait duré six à sept heures.

Cette matière se liquéfie à l'air, elle se dissout entièrement dans l'eau, qui en prend l'odeur de gaz hydrogène sulfuré; elle rend la couleur bleue au papier de tournesol rouge. Le chlorure de barium y produit un précipité de phosphate de barite soluble dans l'acide hydrochlorique étendu; l'ammoniaque fait reparaître ce précipité.

L'acide hydrochlorique fait dégager du gaz hydrogène sulfuré de la dissolution de cette matière blanche; elle abandonne en même temps du soufre. En la traitant avec de l'acide nitrique fumant, il se dépose du soufre, et le liquide contient les acides sulfurique et phosphorique.

Les analyses auxquelles j'ai soumis cette substance ont été faites il y a déjà quelque temps, et je ne les ai pas répétées depuis. Elle est composée de potassium de soufre et de phosphore, qui se transforment par l'action

de l'eau en hydrogène sulfuré et en acide phosphorique.
Voici les résultats de trois recherches :

	I.	II.	III.
Potassium.........	43,00	41,34	42,53
Soufre et phosphore.	57,00	58,66	57,47
	100,00	100,00	100,00

Il est très probable que cette substance soit formée de 2 atomes de potassium, de 5 $\frac{1}{2}$ de soufre et de 1 atome de phosphore ; les recherches que j'ai faites pour déterminer la quantité de soufre qui entre dans la combinaison, ne m'ont pas donné des résultats satisfaisans. Calculée d'après les atomes que je viens de citer, cette matière serait formée sur cent de

Potassium...	42,93
Soufre......	48,47
Phosphore...	8,60
	100,00

On s'explique alors facilement sa formation : 1 atome de sulfure de potassium $(K + S^7)$, et 1 atome de gaz hydrogène phosphoré $(P + 3H)$ se sont décomposés de manière que l'hydrogène du dernier s'est combiné avec la quantité nécessaire de soufre du premier pour former du gaz hydrogène sulfuré. On est fondé d'admettre alors qu'elle est un sel sulfophosphorique (*phosphorschwefel salz*) ou une combinaison de sulfure de potassium et de sulfure de phosphore.

J'ai déjà indiqué plus haut que l'eau ne dissolvait pas cette substance sans la décomposer, et cela de manière

que le phosphore et la moitié du potassium s'oxident et forment du phosphate de potasse; l'autre moitié de potassium se dissout en formant du sulfure de potassium, et 2 atomes de soufre et 3 $\frac{1}{2}$ atomes se transforment en gaz hydrogène sulfuré.

En traitant de l'hydrosulfate de sulfure de potassium avec du gaz hydrogène phosphoré, j'obtins une combinaison semblable, mais dont les proportions étaient différentes. Cette dernière est d'un blanc légèrement rougeâtre, elle attire l'humidité de l'air et contient plus de phosphore et de potassium, mais moins de soufre que la précédente.

Phosphures métalliques par voie humide.

J'avais déjà examiné, il y a quelque temps, l'action du gaz hydrogène phosphoré sur des solutions métalliques; mais comme mes observations ne sont pas d'accord avec celles d'autres chimistes, j'ai fait de nouvelles recherches sur cette matière.

M. Rose indique que dans ses expériences il s'est servi de solution d'oxide d'argent pour reconnaître, par les produits de la décomposition, la composition du gaz hydrogène phosphoré, mais que les résultats n'ont pas été satisfaisans.

De toutes les solutions métalliques, dit-il, celles d'argent offrent le plus d'avantage par leurs réactions sensibles sur le gaz hydrogène phosphoré, quand même il se trouve mêlé en quantité très petite avec d'autres gaz; l'argent est précipité par ce gaz à l'état métallique, et il y a formation d'acide phosphorique, dont j'ai déter-

miné la quantité. Mais comme M. Landgrebe a obtenu du phosphure d'argent par cette méthode, je répétai l'expérience. M. Rose l'a décrite en détail, mais il n'a pu découvrir dans le précipité d'argent, qu'il traita avec de l'acide nitrique, aucune trace d'acide phosphorique; le sulfate d'argent lui donna les mêmes résultats que le nitrate. Il attribue la présence du phosphore dans le précipité d'argent à ce que M. Landgrebe avait fait passer le courant de gaz immédiatement dans la solution, tandis que lui l'avait fait passer d'abord par un long tube rempli de chlorure de calcium, où les vapeurs de phosphore libre pouvaient se déposer.

La raison principale pour laquelle les résultats de mes expériences antérieures ne se sont pas trouvés d'accord entre eux, était sans doute celle-là, que par l'action trop prolongée du gaz hydrogène phosphoré sur la solution d'argent il s'était formé par le contact de l'air de l'acide phosphoreux; ce que me prouvèrent des recherches directes. Ce que j'ai dit dans un autre mémoire relativement à l'action du gaz hydrogène phosphoré sur les solutions métalliques ne doit point s'appliquer en général à toutes, mais seulement à quelques solutions de métaux nobles. (Quant aux solutions de mercure, comme M. Rose n'a pas encore terminé ses recherches sur cet objet, il les publiera plus tard.)

Les précipités de cuivre par le gaz hydrogène phosphoré dans les solutions d'oxide de cuivre, ont donné lieu à des résultats bien contradictoires. M. Dumas admet que le gaz hydrogène phosphoré de l'acide phosphoreux est absorbé entièrement par une solution de sulfate d'oxide de cuivre, et que le gaz inflammable à

l'air ne l'est qu'en abandonnant son hydrogène, et qu'il se formait par là un précipité brun noir de phosphure de cuivre. M. Buff admet aussi la formation de phosphure de cuivre, mais non celle d'acide phosphorique (1) : de nouvelles recherches qu'il a entreprises le portent à croire que ce phosphure se convertissait à l'air en acide phosphorique et en cuivre métallique rouge (2). M. Landgrebe a reconnu aussi du phosphure de cuivre (3); plus tard il a obtenu un autre précipité de cuivre métallique pur (4).

M. Rose avait examiné les précipités obtenus par les deux gaz hydrogènes phosphorés ; il a reconnu dans le liquide la présence de l'acide phosphorique ; le précipité chauffé à l'abri de l'air devenait couleur rouge de cuivre et prenait un éclat métallique, il ne s'en séparait pas de corps volatile ; calciné devant le chalumeau, il ne donna point de flamme de phosphore. On pouvait donc regarder ce précipité, dit-il, tout aussi bien comme du cuivre métallique qu'on regarde le précipité dans la solution d'argent comme de l'argent métallique, d'autant plus que le phosphure de cuivre obtenu par un autre procédé, jouit de propriétés chimiques bien différentes de celles de ce précipité.

Cependant, comme les recherches de M. Buff démontrent que ce précipité contient du phosphore, j'ai examiné, continue-t-il, de nouveau ce corps. Je pris toutes

---

(1) *Annal. de Poggend.*, t. XVI, 366.

(2) *Id.*, XXII, 254.

(3) *Schweigger Seidel*, XXIII, 463.

(4) *Id.*, XXX, 193.

les précautions pour empêcher le contact de l'air avec la solution de sulfate d'oxide de cuivre, dans laquelle je fis passer le courant de gaz hydrogène phosphoré. Le précipité filtré fut mis sur un filtre, lavé et séché dans le vide; les réactifs indiquaient dans le liquide filtré la présence de l'acide phosphorique. M. Rose décrit ensuite la méthode par laquelle on peut découvrir de petites quantités même d'acide phosphorique quand il est mêlé avec de l'acide sulfurique.

On sépare le cuivre par un courant de gaz hydrogène sulfuré, on fait bouillir pour chasser le gaz en excès, et on mélange le liquide avec une solution de sulfate de magnésie après l'avoir préalablement sursaturé avec de l'ammoniaque. La solution de sulfate de magnésie doit elle-même être mêlée avec de l'hydrochlorate d'ammoniaqué et de l'ammoniaque libre; on obtient alors ce précipité de phosphate d'ammoniaque et de magnésie, qui est visible même dans les solutions les plus étendues.

J'ai déjà parlé plus haut des propriétés du précipité noir que l'on obtient dans la solution d'oxide de cuivre. Chauffé modérément, il prend une couleur rouge et un éclat métallique; il ne se dégage point d'hydrogène ni de phosphore par la chaleur; il ne brûle pas non plus avec une flamme de phosphore comme le phosphure de cuivre obtenu par le chloride de cuivre anhydre et le gaz hydrogène phosphoré, et cependant ce précipité n'est pas du cuivre pur, mais bien du phosphure de cuivre.

L'acide hydrochlorique ne le dissout pas, soit qu'on l'ait chauffé ou non. L'acide sulfurique le dissout avec dégagement d'acide sulfureux; la solution s'opère faci-

lement par l'acide nitrique, surtout quand il a été chauffé.

Les deux gaz hydrogènes phosphorés produisent des précipités identiques; pour en faire l'analyse on se servit du phosphure calciné que l'on fit dissoudre dans de l'acide nitrique, on dirigea un courant de gaz hydrogène sulfuré dans la solution, on calcina le sulfure de cuivre au contact de l'air, et après l'avoir dissous par l'acide nitrique on le précipita par une solution de potasse chauffée.

Trois expériences m'ont donné, la première 76,93 pour cent de cuivre; la seconde 75,76 pour cent, et la troisième 79,84 pour cent de cuivre. D'après les deux premières on pourrait admettre une combinaison de 2 atomes de phosphore et 3 atomes de cuivre; le calcul donnerait alors 75,16 pour cent de cuivre.

J'obtins, en préparant le phosphure par voie sèche, une quantité d'acide phosphorique plus grande encore que par voie humide. On avait fait passer un courant de gaz hydrogène phosphoré sec sur de l'oxide et de l'oxidule de cuivre, mais il paraît qu'on ne peut obtenir par ces deux procédés un phosphure saturé aussi complètement de phosphore que celui qui se forme par la décomposition du chloride de cuivre chauffé avec le gaz hydrogène phosphoré. Ce phosphure de cuivre est très différent de l'autre quant à ses propriétés chimiques; calciné, il brûle avec une flamme de phosphore; chauffé sans le contact de l'air, il ne perd point sa couleur métallique grise, pas même à la plus haute température. L'isomérie qui existe donc entre ces différens phosphures de cuivre est encore plus remarquable

que celle entre les sulfures noir et rouge de mercure.

Le précipité de plomb dans une solution d'acétate de plomb est encore plus difficile à obtenir que celui de cuivre. Il est brun ; calciné à la flamme du chalumeau, il brûle avec une flamme de phosphore en se transformant en phosphate d'oxide de plomb très bien cristallisé. Je ne pus reconnaître dans le liquide filtré la présence de l'acide phosphorique ; s'il a été formé, il a dû se combiner avec l'oxide de plomb et se précipiter avec le phosphure.

On parvient avec plus de difficulté encore à produire un précipité dans les solutions d'étain ; on peut l'obtenir cependant en faisant dissoudre du chloride d'étain et d'hydrogène phosphoré dans de l'eau ; l'hydrogène phosphoré se dégage ; il se forme du chlorure d'étain, et le phosphure d'étain est précipité ; il s'oxide facilement au contact de l'air. Il brûle au chalumeau avec une flamme de phosphore ; chauffé dans une atmosphère de gaz hydrogène il se réduit à l'état métallique.

Pour faire l'analyse de ce corps on l'oxida par l'acide nitrique ; l'oxide d'étain fut traité ensuite avec un mélange d'acide sulfurique concentré et d'acide nitrique pour le dépouiller de l'acide phosphorique. Voici les résultats de deux analyses :

	I.	II.
Etain......	55,43	56,88
Phosphore..	44,57	43,12
	100,00	100,00

Cette composition répond à 1 atome d'étain et 3 at.

de phosphore; ou sur cent, à 55,55 étain et 44,45 de phosphore.

Le phosphure d'étain se forme quand 6 atomes de l'hydrogène phosphoré agissent sur 7 atomes de chloride d'étain; il en résulte 2 atomes de phosphure d'étain (SnP^3), 5 atomes de chlorure d'étain et 18 atomes d'acide hydrochlorique.

Phosphures métalliques par voie sèche.

Le phosphore forme avec plusieurs métaux, par voie sèche, des composés de diverses proportions; son affinité pour d'autres est si faible, qu'une chaleur très modérée suffit pour opérer la séparation. Je m'occuperai ici seulement des phosphures métalliques obtenus par l'action du gaz hydrogène phosphoré.

Phosphure de cuivre. Les différens composés formés par l'action du gaz hydrogène phosphoré sur les sulfures et les chlorures de cuivre, ont tous beaucoup de ressemblance entre eux. Ils sont d'un gris-noir et pulvérulens; ils possèdent un éclat métallique quand on les chauffe à l'abri de l'air; ils ne perdent point leur couleur par l'action de la chaleur, et brûlent au chalumeau avec une flamme de phosphore.

Insolubles dans l'acide hydrochlorique, on peut facilement les dissoudre dans l'acide nitrique et l'eau régale; le phosphore et le cuivre s'oxident alors en même temps.

C'est surtout en traitant le chloride et le chlorure de cuivre par l'hydrogène phosphoré que l'on obtient les combinaisons de ce métal avec le phosphore. Elles sont

formées, comme je l'ai déjà montré, l'une de 2 atomes de phosphore et de 3 de cuivre; l'autre, de 1 atome de phosphore et 3 de cuivre.

Les phosphures de cuivre, quand même ils contiennent plus de phosphore que ceux que je viens de nommer, n'abandonnent point ce dernier à une très forte chaleur; le gaz hydrogène les en dépouille cependant à cette température. Le cuivre alors forme une masse affaisée, d'un gris métallique. L'analyse m'a démontré que le phosphure au minimum était composé de 84,43 ou 84,41 pour cent de cuivre, ou de 1 atome de phosphore sur 3 atomes de cuivre.

On obtient un composé de phosphure et de sulfure de cuivre par l'action d'un courant de gaz hydrogène phosphoré sur du sulfate anhydre d'oxide de cuivre, et d'une douce chaleur; il se dégage du gaz acide sulfureux et de l'eau. L'acide nitrique dissout ce composé en en séparant du soufre. J'ai obtenu aussi du phosphure de cuivre en faisant passer un courant de gaz hydrogène sur du phosphate d'oxide de cuivre chauffé. Ce sel passa d'abord au jaune par la réduction de l'oxide en oxidule, il se transforma ensuite, à une température plus élevée, en phosphure de cuivre gris; il se forma en même temps de l'eau. Il est composé de

Cuivre.........	65,09
Phosphore.....	34,91
	100,00

ou d'atomes égaux de phosphore et de cuivre; le phosphate employé était donc un sel neutre.

Phosphure de cobalt. Le gaz hydrogène phosphoré décompose le chlorure de cobalt aussi facilement que le chlorure de cuivre. Le phosphure de ce métal est gris, insoluble dans l'acide hydrochlorique, mais très soluble dans l'acide nitrique ; quant à ses autres propriétés il ressemble au phosphure de cuivre.

Un courant de gaz hydrogène, dirigé sur du phosphate d'oxide de cobalt, me donna un phosphure très pur. Il ne se dégagea que de l'eau. Ce composé est gris, pulvérulent, et ne donne point de flamme de phosphore au chalumeau.

Exposé à un courant de chlore sec, et chauffé modérement, il y eut une forte ignition ; il se sublima du chloride de phosphore, et le chlorure de cobalt cristallisa. Sa composition, d'après cette analyse, est de

Cobalt.......	73,47	Calculé	73,83
Phosphore....	26,53		26,17
	100,00		100,00

ou bien 2 atomes de phosphore sur 3 atomes de cobalt.

Phosphure de nikel. Le chlorure de nikel est décomposé, tout aussi facilement que celui de cobalt, par le gaz hydrogène phosphoré. Le phosphure est noir, insoluble dans l'acide hydrochlorique ; mais, soluble dans l'acide nitrique, il brûle avec une flamme de phosphore au chalumeau. On obtient aussi du phosphure de nikel par réduction de phosphate de ce métal au moyen du gaz hydrogène.

Phosphure de fer. J'ai obtenu ce composé par l'action du gaz hydrogène phosphoré sur le sulfure de fer, à

une douce chaleur (1). Il est pulvérulent, insoluble dans l'acide hydrochlorique concentré ou étendu, soluble dans l'eau régale et l'acide nitrique ; il brûle au chalumeau avec une flamme de phosphore ; sa composition est de 3 atomes de fer sur 4 atomes de phosphore.

Phosphure de chrôme. La décomposition du chlorure de chrôme anhydre cristallisé par le gaz hydrogène phosphoré ne s'opère point à froid, mais seulement à une température rouge, ce qui fait que le gaz laisse déposer du phosphore. Le phosphure de chrôme conserve la forme du chlorure ; il est noir, insoluble dans l'acide hydrochlorique, très peu soluble dans l'acide nitrique et l'eau régale ; il brûle au chalumeau avec une flamme de phosphore. Sa composition est de

Chrôme.......	64,50
Phosphore.....	35,50
	100,00

Ce résultat répond à une combinaison d'atomes égaux de phosphore et de chrôme ou de 64,20 pour cent de chrôme et de 35,80 pour cent de phosphore.

Je n'ai pas obtenu des résultats satisfaisans en voulant convertir d'autres chlorures et sulfures métalliques en phosphures par le gaz hydrogène phosphoré. Plusieurs métaux, après s'être combinés avec le phosphore, l'aban-

(1) *Annal. Pogg.*, VI, 212.

donnent à la température qui est nécessaire pour décomposer ces combinaisons par l'hydrogène phosphoré.

Le gaz hydrogène phosphoré décompose très facilement le *chlorure d'argent*, mais on n'obtient que de l'argent métallique. Le *chlorure de plomb* présente les mêmes phénomènes ; seulement la décomposition se fait moins vite. Il se dégage aussi du gaz hydrochlorique, et le phosphore se dépose sur les parties refroidies de l'appareil. Le *chloride de mercure* décomposé par le gaz produit un phosphure. Il y a un dégagement très violent de gaz hydrochlorique, mais la combinaison est détruite par la chaleur.

Le *chlorure de zinc* peut être converti en phosphure ; mais la quantité que j'ai obtenue était trop petite pour que je pusse l'examiner. Le *chlorure de manganèse* donne de même, par l'action du gaz hydrogène phosphoré, un phosphure ; il possède un éclat métallique, mais ne donne point de flamme de phosphore au chalumeau. Le *sulfure d'étain* au minimum est décomposé très lentement à une douce chaleur par le gaz hydrogène phosphoré ; il se dégage du gaz hydrogène sulfuré, et le phosphore se sublime. Je n'ai pu découvrir du phosphure dans le résidu, qui contenait encore du sulfure ; il se dissolvait tout entier dans l'acide hydrochlorique avec dégagement de gaz hydrogène sulfuré.

Le *sulfure de bismuth* est réduit aussi par l'action du gaz hydrogène phosphoré à l'état métallique. Le *sulfure d'antimoine* présente les mêmes phénomènes : le phosphore se dépose, il se dégage du gaz hydrogène sulfuré ; mais ce qui est remarquable, c'est que l'antimoine est

sublimé en grande partie, quoique la température ne s'élève pas au degré où ce métal se volatilise.

Il y a dejà quelque temps que j'ai fait les recherches dont je viens de parler; je ne les ai pas répétées depuis.

Remarques.

On peut classer les combinaisons gazéiformes de l'hydrogène avec les corps simples relativement à leurs propriétés et leur composition, en plusieurs groupes bien distincts.

Dans le premier viennent se ranger les combinaisons de l'hydrogène avec le fluor, le brôme, le chlore et l'iode. Un volume de ces combinaisons gazéiformes est formé par un demi-volume d'hydrogène et un demi-volume de vapeur du corps simple; il n'y a donc point de condensation. Ces gaz forment une série d'acides puissans qui ne se combinent point avec les bases oxidées sans se décomposer en formant de l'eau. L'ammoniaque, l'hydrogène phosphoré, et même quelques chlorures métalliques se combinent avec ces gaz sans les décomposer; ils forment, dans les combinaisons avec les chlorures métalliques, la partie acide.

Le second groupe se compose des combinaisons de l'hydrogène avec l'oxigène, le soufre, le sélénium et le tellure. Un volume de ces composés à l'état de gaz est formé par un volume d'hydrogène et un demi-volume de vapeur du corps simple : il y a donc condensation. Ces combinaisons forment des acides faibles, et jouent souvent le rôle d'une base, comme l'eau par exemple à l'égard des acides puissans. Elles ne peuvent se combiner sans qu'il y

ait décomposition avec des bases oxidées ; mais, de même que les gaz du premier groupe, elles forment de l'eau pendant cette opération. Ces gaz se combinent avec l'ammoniaque sans qu'il y ait décomposition ; on ne connaît point leurs combinaisons avec l'hydrogène phosphoré.

L'hydrogène forme avec l'azote, le phosphore et l'arsénic, le troisième groupe. Un volume de ces combinaisons est produit par condensation de 1 $\frac{1}{2}$ volume d'hydrogène et $\frac{1}{2}$ volume de vapeur du corps simple ; elles n'ont aucunement les propriétés d'acides même faibles, elles se comportent dans tous les cas comme des bases. L'ammoniaque en fournit un exemple ; je crois avoir prouvé dans ce mémoire qu'il en est de même de l'hydrogène phosphoré ; mais, quant à l'hydrogène arséniqué, on ne peut le regarder comme base qu'à cause de l'analogie de sa composition avec celles de l'ammoniaque et de l'hydrogène phosphoré, parce qu'on n'a point encore fait de recherches directes à ce sujet.

En composant ces groupes entre eux, on peut voir que c'est en effet l'hydrogène qui constitue l'état de base de ces combinaisons ; plus la quantité qui entre dans la combinaison en est grande, et plus la condensation est forte, plus aussi elle jouira des propriétés des bases ; c'est donc juste là le rapport inverse des combinaisons que forme l'oxigène.

Pour continuer la comparaison de l'oxigène avec l'hydrogène, il faudrait connaître plusieurs combinaisons de l'hydrogène avec un corps simple ; on pourrait établir alors les rapports qui existent entre les différens degrés de combinaison qu'il forme soit comme bases soit comme acides. L'oxigène et le soufre se trouvent encore com-

binés, il est vrai, en d'autres proportions avec l'hydrogène sulfuré. L'arsenic, d'après les recherches de MM. Gay-Lussac et Thenard, de MM. Magnus et Soubeiran, l'arsenic, dis-je, peut former avec l'hydrogène des composés qui, par leurs proportions, diffèrent de l'hydrogène arséniqué. M. Magnus a trouvé aussi que le phosphore, en se combinant avec une très petite quantité d'hydrogène, donne un produit solide ; mais la plupart de ces combinaisons n'ont pas été assez étudiées sous le rapport de leurs propriétés acides ou basiques. Il est certain cependant que les combinaisons de l'oxigène et du soufre avec la plus petite quantité d'hydrogène sont de nature plus acide que l'eau et l'hydrogène sulfuré.

Quant à l'hydrogène sulfuré, il joue moins souvent le rôle d'une base que celui d'un acide ; je ne connais point d'autre combinaison dans laquelle il sert de base que celle qu'il forme avec le chlorure d'aluminium, et qui a été découverte par M. Wohler. Mais avec d'autres chlorures métalliques il forme, à une température un peu élevée, un sulfure métallique, ou bien il les décompose d'une autre manière, ou bien il ne se combine point avec eux. Le chloride d'étain dans lequel on a fait passer long-temps un courant de gaz hydrogène sulfuré sec, n'éprouve aucune altération ; mais aussitôt qu'on chauffe, la décomposition a lieu, avec production d'acide hydrochloride et de sulfure jaune d'étain. Le chlorure de soufre est aussi décomposé par le même gaz en soufre et en gaz hydrochlorique.

Il existe encore un quatrième groupe de combinaisons de l'hydrogène : ce sont celles qu'il forme avec le carbone, mais que l'on ne pourrait comparer, quant à leur

composition et leurs propriétés, avec d'autres combinaisons du même corps. Elles contiennent un plus grand nombre d'atomes d'hydrogène, même que celles du troisième groupe, et ces atomes s'y trouvent dans un état de condensation plus grand; on est par là fondé à admettre qu'elles forment la base d'un grand nombre de substances organiques.

La grande analogie qui existe entre les chlorures métalliques alcalins et le sel ammoniac, tant à cause des propriétés chimiques que de la forme cristalline, a été cause qu'on a envisagé ce dernier sel comme formé de chlore et d'un métal non encore isolé, l'ammonium. On était d'autant plus fondé à admettre cette supposition, que l'ammoniaque est la seule base organique puissante non oxidée, et contenant de l'hydrogène. Mais comme on a reconnu maintenant que l'hydrogène phosphoré est une base dont la composition est analogue à celle de l'ammoniaque, et que de plus l'on ne saurait admettre dans la première substance un métal composé comme l'ammonium, on reviendra à la manière d'envisager le sel ammoniac comme un hydrochlorate d'ammoniaque. Elle gagnera encore en vraisemblance par les combinaisons que l'ammoniaque forme avec des chlorures métalliques volatils et leur composition analogue à celle du sel ammoniac; car on peut envisager la combinaison du chlore et de l'hydrogène comme d'autres chlorures volatils dont quelques-uns ne sont connus qu'à l'état de gaz, par exemple le chlorure de bore. En comparant la composition du sel ammoniac à celle du chloride d'étain et d'ammoniaque dont les propriétés ont beaucoup de ressemblance entre elles, on ne trouvera pas cette dernière

surprenante si l'on admet que l'étain et l'hydrogène se remplacent dans ces deux combinaisons.

Berzélius fut le premier qui détermina exactement les quantités d'oxigène qui se trouvent dans les acides nitreux et nitrique ; il trouva qu'elles étaient comme trois à cinq. Ce rapport parut alors singulier au point que l'on douta de la nature simple de l'azote. Il trouva plus tard, ainsi que M. Dulong, que le même rapport existait pour les acides du phosphore et de l'arsénic, et maintenant on a découvert un rapport semblable pour un grand nombre d'autres acides.

SUR *l'Acide kinique et sur quelques-unes de ses Combinaisons ;*

PAR M. S. BAUP.

(Mémoire lu, le 25 avril, à la Société vaudoise des Sciences naturelles.)

L'acide kinique, déterminé depuis assez long-temps comme acide particulier, n'a été que très peu étudié jusqu'à ces dernières années. C'est aux recherches de MM. Henry et Plisson (1) qu'on doit la connaissance des principaux sels formés par cet acide, et la première analyse qui en a été faite. M. Liebig vient récemment (2),

(1) *Journal de Pharmacie*, t. XIII, p. 268, et surtout t. XV, p. 389. Ce dernier mémoire est en extrait dans les *Annales de Chimie et de Phys.*, t. XLI, p. 325.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, t, XLVII, p. 188.

dans un important mémoire sur la chimie organique, d'en donner une nouvelle analyse.

Je présenterai ici quelques résultats tirés de recherches entreprises il y a déjà quelque temps, dans le but de remplir une partie des nombreuses lacunes qui existaient alors dans l'histoire de ce corps. Pour éviter des répétitions inutiles, je n'extrairai de mon travail que ce qui est encore inédit aujourd'hui et les faits que j'ai trouvés en désaccord avec ceux qui ont été publiés.

Acide kinique.

On lit dans tous les Traités de Chimie que Vauquelin découvrit en 1806 l'acide auquel il donna le nom de *kinique*. Il est cependant de toute justice de rappeler que cet acide avait déjà été reconnu en 1790 comme acide *sui generis* par Hofmann, pharmacien à Leer (voyez *Crell's chemische Annalen*, 1790. 2. 314). Ce chimiste avait examiné le sel calcaire des quinquinas, vu déjà avant lui par Hermbstadt et par d'autres; il était parvenu à en isoler l'acide, à l'obtenir cristallisé; et l'ayant trouvé différent des acides végétaux connus alors, il lui donna le nom d'acide du quinquina (*Chinasaure*).

Le procédé qui m'a paru en même temps le plus simple et le meilleur pour la préparation de cet acide, consiste à décomposer le kinate de chaux bien pur par l'acide sulfurique, dans les proportions de 6 $\frac{1}{5}$ parties du premier sur une partie du second, avec suffisante quantité d'eau. Après la séparation du sulfate de chaux, on

évapore, ayant le plus grand soin de ménager la chaleur lorsque le liquide commence à prendre une consistance sirupeuse; on termine l'évaporation à l'étuve ou à l'air libre si la température est un peu élevée. Il vaut mieux éviter l'emploi de l'alcool pour séparer les dernières portions de sulfate de chaux, parce qu'il forme avec l'acide kinique une combinaison qui le rend presque incristallisable; enfin il doit être purifié par des cristallisations réitérées. Je ferai encore remarquer que l'agitation et souvent la simple secousse d'une solution très concentrée de cet acide y produit un dépôt grenu ou pulvérulent, et qu'il faut donc éviter toute agitation si l'on veut obtenir des cristaux bien nets et un peu volumineux.

MM. Henry et Plisson ont trouvé l'acide kinique composé comme suit (*Journ. de Pharm.*, t. xv, p. 395) :

Carbone........	34,4320
Hydrogène.......	5,5602
Oxigène........	60,0078
	100,0000

et l'ont représenté par 2 at. de carbone, 4 d'hydrogène et 3 d'oxigène, formule qui ne s'accorde nullement avec sa capacité de saturation.

M. Liebig, qui a analysé l'acide kinique en combinaison avec la chaux, a établi sa composition comme suit (*Annal. de Chim. et Phys.*, t. XLVII, p. 193) :

Moyenne de 2 expériences.			Par le calcul.	
Carbone...	46,193	15 at.	11,5656	46,13
Hydrogène.	6,101	24	1,4975	5,98
Oxigène...	47,706	12	12,0000	47,89
	100,000		25,0631 (1)	100,00

L'analyse que j'ai faite du même acide, aussi en combinaison dans le kinate de chaux hydraté et dans le kinate de cuivre basique, par les procédés ordinaires, au moyen de l'oxide de cuivre, etc., m'a donné des résultats qui s'accordent si bien avec l'examen de plusieurs kinates et avec la théorie, que j'ai cru devoir en substituer immédiatement le chiffre à celui de l'expérience.

Acide kinique réel.

Carbone..	15 at.	11,250	50,000	ou 50 carbone.
Hydrogène	20 (= 10 doub.)	1,250	5,556	50 eau.
Oxigène..	10	10,000	44,444	
		22,500	100,000	100

Sans vouloir expliquer de quelle manière les élémens qui composent ce corps sont combinés entre eux, je dirai seulement que l'acide kinique (aussi bien d'après mon analyse que d'après celle de M. Liebig) doit être rangé auprès des acides carbonifères dans lesquels l'oxigène est relativement à l'hydrogène dans le rapport propre à former de l'eau, comme c'est le cas de l'acide acé-

(1) Ou plutôt : 24,9631, car 15 at. de carbone, d'après les nombres de Berzélius, font 11,4656 et non 11,5656.

tique, par exemple, et qu'il pourrait être représenté comme ce dernier par un hydrate de carbone.

Je ferai encore remarquer que si mon analyse de cet acide et celle qu'a donnée M. Prout du ligneux (buis desséché de 150° à 177° c.) sont exactes, l'acide kinique et le ligneux secs seraient un nouvel exemple de corps isomères doués de propriétés singulièrement dissemblables.

L'acide kinique cristallisé n'est pas anhydre, il renferme de l'eau qui ne fait point partie des kinates desséchés; j'ai trouvé par la quantité d'acide carbonique qu'il peut dégager d'un carbonate insoluble (de 58,4 à 58,8 centimètres cubes, sec à 0° et 0,76 mt. pour 1 gr. d'acide en petits cristaux) qu'il en contenait une proportion soit atome, qu'il ne perd ni dans un air sec, ni par l'action de la chaleur.

Acide kinique en cristaux ou hydraté.

Acide réel	1 at.	22,500	95,238	ou	carbone...	47,619
Eau	1	1,125	5,762		hydrogène.	5,820
					oxigène...	46,561
		23,625	100,000			100,000

Le poids atomique de l'acide kinique réel, soit de combinaison ou des kinates desséchés, serait donc = 22,5, l'oxigène étant pris pour unité; et si au lieu des nombres multiples exacts que j'ai adoptés, on admet les nombres de Berzélius, son poids atomique sera 22,713 ou 2271,370, l'oxigène étant = 100.

Kinates.

Dans les kinates neutres, le rapport de l'oxigène de l'acide est à celui de la base comme 10 est à 1; et 100 parties d'acide réel neutralisent une quantité de base contenant 4,444 d'oxigène.

Kinate de soude.

On peut très bien préparer ce sel en saturant du carbonate de soude (au lieu de soude à l'alcool indiqué ailleurs) par de l'acide kinique pur ou cristallisé et exposant la solution concentrée à l'évaporation spontanée. La saveur de ce sel bien pur n'est point amère. Il se dissout dans la moitié de son poids d'eau à 15°. Le kinate de soude n'est pas anhydre comme on l'a cru; il renferme 4 proportions d'eau de cristallisation, et sa composition est :

Acide...	72,581	84,906	100
Soude...	12,903	15,094	17,777
Eau	14,516		
	100,000	100,000	

Je n'ai pu obtenir cristallisés ni le kinate de potasse, ni celui d'ammoniaque neutres ou acides.

Kinate de chaux.

Ce sel naturel, assez abondant dans quelques espèces de quinquinas, cristallise en lames rhomboïdales d'environ 78° et 112°, qui deviennent souvent hexagonales

par la troncature des deux angles aigus ; ces cristaux se laissent facilement diviser en feuillets brillans. Le kinate de chaux se dissout dans 6 parties d'eau à 16° ; sa solubilité augmente ou diminue rapidement avec la température. Il contient 10 proportions d'eau, et sur cent parties :

Acide...	60,403	86,539	100
Chaux ..	9,396	13,461	15,555
Eau.....	30,201		
	100,000	100,000	

Suivant M. Liebig : acide 62,93, chaux 8,87, eau 28,20.

S'il est hors de doute, comme cet estimable chimiste le fait observer, que par la décomposition du kinate de chaux dans le tube, on obtient pour résidu du carbonate de chaux, il n'est pas moins vrai aussi, que si l'on calcine ce kinate de chaux dans un creuset de platine, à une chaleur suffisante, comme MM. Henry et Plisson paraissent l'avoir fait, ils ont pu obtenir de la chaux pure pour résultat de leur calcination. C'est ainsi, par exemple, que j'ai reçu de 9,370 à 9,397 pour cent de chaux pure d'un kinate de chaux hydraté en petits cristaux.

Le kinate de chaux employé par M. Liebig pour son analyse paraît n'avoir pas été suffisamment desséché, c'est là, je pense, la principale cause de la différence de nos résultats. Il est du reste excessivement difficile, sinon impossible, de chasser *complètement* les dernières portions de l'eau de cristallisation de ce kinate, ainsi

que de quelques autres ; je n'ai pu, même à une chaleur d'environ 130°, en expulser plus de 29,40 à 29,56 pour cent, encore quelquefois le sel avait-il commencé à jaunir; aussi ai-je dû m'aider ici, comme dans d'autres cas, pour l'évaluation exacte de l'eau de cristallisation, de la faire cadrer avec la quantité proportionnelle de la base trouvée dans ces kinates.

La difficulté de se procurer du kinate de chaux par la voie du commerce, me fait proposer un procédé simple et peu couteux pour l'extraire en grand comme produit accessoire dans la fabrication du sulfate de quinine. On fait une macération (infusion à froid) de quinquina jaune dans suffisante quantité d'eau; après 2 ou 3 jours, on décante le liquide, on précipite par du lait de chaux la quinine bruté qu'on sépare; on ajoute une nouvelle quantité de lait de chaux en excès, et on sépare ce second dépôt qu'on jette comme inutile, puis on évapore. On peut, si l'on veut, saturer la liqueur avec de l'acide sulfurique avant de procéder à l'évaporation, et décanter quand cela devient nécessaire pour éloigner le sulfate de chaux déposé. La liqueur évaporée jusqu'en consistance de sirop épais, se prend au bout de quelques jours en hiver ou par un temps froid, en une masse cristalline, qu'on n'a qu'à délayer avec très peu d'eau froide et à soumettre à la presse pour en retirer un kinate de chaux brut, facile à purifier par le charbon et par des cristallisations répétées. Après cette première macération du quinquina, la seule qu'il convienne d'employer dans le but proposé, on finit d'épuiser l'écorce par les moyens usités pour l'extraction de la quinine. Aujourd'hui, qu'encore la plupart des cabinets de chimie ne

possèdent pas même un échantillon d'acide kinique, il serait à désirer qu'un fabricant, moins prodigue des quintaux de kinate de chaux qu'il jette chaque année, voulut en réserver un peu pour les besoins du commerce et de la science.

Kinate de strontiane.

Le kinate de strontiane m'a paru isomorphe avec celui de chaux; la prompte efflorescence et l'aspect nâcré qu'il prend par son exposition à l'air, le fait bientôt distinguer du kinate de chaux qui y est inaltérable. Il est aussi plus soluble que ce dernier, car il n'exige que 2 parties d'eau à 12° pour se dissoudre, et à chaud bien moins encore. Il renferme aussi 10 proportions d'eau, dont il en perd trois par l'efflorescence. A l'état d'hydrate complet il contient :

Acide.....	55,901	77,586	100
Strontiane.	16,149	22,414	28,888
Eau......	27,950		
	100,000	100,000	

Kinate de baryte.

Il suffit de mettre en contact une solution d'acide kinique avec du carbonate de baryte pour obtenir ce sel parfaitement neutre.

La seule forme sous laquelle je l'ai toujours obtenu est celle de dodécaëdres formés par la réunion de 2 pyramides aiguës, et jamais sous celle d'octaèdres aigus,

comme MM. Henry et Plisson les décrivent. Le kinate de baryte ne s'effleurit point à l'air ; il contient 6 doses ou proportions d'eau de cristallisation, et sur 100 parties :

Acide...	58,064	70,312	100
Baryte ..	24,516	29,688	42,222
Eau	17,420		
	100,000	100,000	

Kinate de cuivre.

On a confondu jusqu'ici, sous le nom de kinate de cuivre, deux sels bien distincts ; l'un qui est le kinate neutre, quoique ayant une faible réaction acide comme tous les sels de cuivre, se présente en aiguilles d'un bleu pâle, efflorescentes, etc. ; l'autre, qui est un kinate avec excès de base, est en petits cristaux verts inaltérables à l'air, etc.

On peut préparer le kinate de cuivre en mettant en contact une solution d'acide kinique avec du carbonate ou de l'oxide de cuivre, et ayant soin de laisser prédominer sensiblement l'acide ; si en évaporant il se déposait un sel verdâtre, il devrait être séparé aussitôt. Par le refroidissement ou par l'évaporation spontanée de la liqueur, le kinate cristallise. On le redissout dans de l'eau contenant un peu d'acide kinique, et on procède à de nouvelles cristallisations si on veut l'avoir bien pur ; enfin on le lave avec un peu d'eau froide et on le place quelque temps sur du papier joseph, sous une cloche humectée.

Une solution de ce kinate neutre faite à froid se décompose bientôt sans autre cause apparente que le peu de solubilité du sous-kinate qui en résulte. Cette décomposition partielle est accélérée par la chaleur, et c'est pour l'éviter qu'il convient d'entretenir un léger excès d'acide dans les solutions de ce sel qu'on veut faire cristalliser ; de là aussi la difficulté de l'avoir absolument pur.

Le kinate de cuivre est en cristaux lamelleux-aiguillés, d'un bleu pâle, s'effleurissant à l'air et y perdant les $\frac{2}{5}$ de son eau de cristallisation. Il se dissout dans près de 3 parties d'eau à la température ordinaire. Il contient 5 proportions d'eau, et pour 100 :

Acide......	67,925	81,818	100
Oxide cuiv..	15,094	18,182	22,222
Eau	16,981		
	100,000	100,000	

Kinate de cuivre basique.

On peut préparer ce sous-kinate directement, en chauffant une solution étendue d'acide kinique avec un excès de carbonate ou d'oxide de cuivre, ou par la double décomposition d'un kinate au moyen de l'acétate de cuivre, mais non des sulfate ou nitrate de cette base.

Ce sous-sel est en cristaux très petits, brillans, d'un beau vert et inaltérables à l'air. Il est soluble dans 1150 à 1200 parties d'eau à 18°; l'eau bouillante en dissout davantage et le sel cristallise pendant et après le refroidissement. Sa composition est assez remarquable :

Acide......	57,931	67,742	100
Oxide cuiv..	27,586	32,258	47,619
Eau	14,483		
	100,000	100,000	

Dans ce sel basique irrégulier, l'acide, ainsi que l'eau, forment chacun les $\frac{7}{15}$ de l'acide et de l'eau du kinate neutre. L'eau y est, relativement à l'acide, dans le rapport de 1 à 4, comme dans le sel neutre. L'oxigène de la base est $\frac{1}{8}$ de tout celui contenu dans le sous-sel, ou bien il est à celui de l'acide et de l'eau réunis :: 1 : 7 (dans le sel neutre il est $\frac{1}{16}$ ou :: 1 : 15). L'oxigène de l'eau est à celui de l'acide :: 1 : 2; le même rapport existe entre l'hydrogène de l'eau et celui de l'acide.

Kinate de plomb.

Une solution de kinate de plomb ne cristallise qu'à un degré de concentration tel, qu'il est fort difficile d'en extraire les cristaux aciculaires qui s'y trouvent empâtés. Une portion d'une pareille masse a été séchée, puis pulvérisée; cette poudre a ensuite été exposée à l'air dans une chambre un peu chauffée, jusqu'à ce qu'il n'y eût plus de diminution de poids; dans cet état ce kinate s'est trouvé contenir 2 proportions d'eau, et consister en :

Acide....	58,065	61,644	100
Oxide pl..	36,128	38,356	62,222
Eau......	5,807		
	100,000	100,000	

Kinate de plomb basique.

On sait que pour préparer ce sous-kinate on n'a qu'à mêler du sous-acétate de plomb avec un kinate, celui de soude par exemple, ou, préférablement encore, celui d'ammoniaque; je ferai seulement remarquer, que comme le sous-kinate de plomb est soluble dans le sous-acétate, il faut avoir soin de n'ajouter ce dernier qu'avec précaution, et même il vaudrait mieux s'arrêter un peu avant que le précipité ait entièrement cessé d'être produit; et comme ce sel a une grande tendance, vu la grande quantité d'oxide qui entre dans sa composition, à se combiner avec l'acide carbonique, et qu'il s'en empare par la simple exposition à l'air, on doit, lorsque le précipité a été bien lavé, le mettre autant que possible à l'abri de l'air, le soumettre à la presse dans du papier joseph, et achever sa dessication sous la machine pneumatique ou simplement sous une cloche renfermant de la chaux ou de l'acide sulfurique, et ensuite l'exposer à l'action de la chaleur s'il est question de le dessécher complètement pour l'analyser. Ce sous-sel paraît aussi se former lorsqu'on laisse en contact pendant quelque temps une solution de kinate neutre de plomb avec de l'oxide.

Il faut employer quelques précautions si l'on veut conserver à ce sel toute l'eau qui y est combinée à l'état d'hydrate complet, car son exposition dans un air peu humide suffit pour lui en faire perdre une partie. N'étant pas entièrement satisfait des tentatives que j'avais faites à ce sujet, je me borne à donner aujourd'hui la composition du kinate de plomb basique desséché :

Acide.......	27,273	100
Oxide pl.....	72,727	266,666
	100,000	

On voit que ce sel n'est pas quadribasique, mais que l'acide forme les $\frac{7}{30}$ de celui du kinate neutre. Dans le sel hydraté, l'oxigène de la base m'a paru être $\frac{1}{7}$ de tout l'oxigène contenu dans le sel, ou en d'autres termes, être à celui de l'acide et de l'eau réunis :: 1 : 6; je ne garantis cependant pas ce point jusqu'à ce que je l'aie vérifié de nouveau.

Dans le mémoire précité, M. Liebig rapporte une expérience qu'il fit sur la composition de ce sel; 0,862 gr. de kinate de plomb basique, traité par l'acide sulfurique, lui donnèrent 0,848 gram. de sulfate de plomb. Il ne fut point tiré de conséquences de cette seule expérience, je la citerai cependant comme venant à l'appui de la composition que j'ai indiquée; et en effet, si l'on reporte l'oxide de plomb uni à l'acide sulfurique sur le kinate basique desséché, on trouve 72,48 pour 100, résultat assez rapproché, surtout si l'on tient compte de la petite quantité d'acide carbonique que contenait ce sel.

Kinate d'argent.

Une solution de kinate d'argent, évaporée à l'abri de la lumière à une très légère chaleur ou à la température ordinaire sous la machine pneumatique, m'a donné dans l'un et l'autre cas un sel anhydre très blanc, affectant la forme sphéroïdale ou mamelonnée. Exposé à la chaleur,

il se fond bientôt, se boursouffle, et laisse, après l'émission d'abondantes vapeurs, l'argent à l'état métallique. Il est composé de

Acide.....	60,811	100
Oxide arg...	39,189	64,444
	100,000	

Kinate de cinchonine.

Le kinate de cinchonine est soluble dans la moitié de son poids d'eau à 15°. Il renferme 4 proportions d'eau de cristallisation.

Ce sel éprouve de la part de l'alcool une décomposition partielle. Si on le dissout à chaud dans une quantité d'alcool insuffisante pour le tenir entièrement en dissolution après le refroidissement, il se dépose un sel en cristaux brillans et incolores qui sont des prismes courts, comprimés, à 4 ou 6 facettes, tronqués obliquement et paraissant inaltérables à l'air, aussi bien dans un air sec qu'à une légère chaleur. Ces mêmes cristaux, au bout d'un temps assez long, deviennent complètement opaques ; je n'ai pas recherché la cause de cette *opacification*, si elle git dans une substitution lente d'eau à l'alcool de cristallisation, ou dans un simple changement de la forme cristalline moléculaire, etc. Quoi qu'il en soit, les cristaux transparens sont très solubles dans l'eau ; il suffit même de les placer dans un air saturé d'humidité pour en opérer la solution ; dans l'un et l'autre cas, il se sépare un peu de cinchonine ; seulement si la proportion d'eau est de plusieurs fois le

volume du sel, le liquide, d'abord clair, ne la laisse déposer que lentement et en très petits cristaux. La solution de ce sel ramène au bleu le papier de tournesol rougi, et au contraire le liquide alcoolique dans lequel ces cristaux se sont déposés rougit le papier bleu de tournesol.

Kinate de quinine.

Soluble dans 3 $\frac{1}{2}$ parties d'eau à 11° et dans 8 parties d'alcool $\frac{88}{100}$ à la même température. Ce sel contient comme le précédent 4 proportions d'eau de cristallisation.

M. Liebig ayant émis l'opinion dans son Mémoire (*Ann. de Chim. et de Phys.*, t. XLVII, p. 178), que les sels de cinchonine et de quinine, qu'on avait considérés comme neutres, étaient des sous-sels, et que les sur-sels ou sels acides étaient les sels neutres, je me propose de revenir sur ce sujet dans un autre article sur les hydrochlorates de ces bases.

Depuis la lecture de ce mémoire, il a paru dans le cahier de juin dernier du *Journal de Pharmacie* (p. 293), une nouvelle analyse de l'acide kinique par M. Henry. L'acide séché à 100° lui a fourni :

Carbone....	46,30
Hydrogène..	5,71
Oxigène....	47,99
	100,00

Cette composition, comme on voit, se rapproche beaucoup de celle donnée par M. Liebig. Il ne me paraît pas douteux que M. Henry n'ait employé, comme précédemment, l'acide kinique cristallisé, séché à 100°, c'est-à-dire l'hydrate d'acide kinique dont j'ai fait connaître la composition plus haut; et en effet elle ne s'éloigne pas beaucoup de celle de cet acide hydraté ou si l'on veut de l'acide réel après déduction faite d'une quantité d'oxigène et d'hydrogène propre à former une proportion d'eau.

De *l'Action chimique produite par l'Induction électrique; Décomposition de l'Eau.*

Note lue à l'Académie des Sciences (le 8 octobre 1832),

Par M. Hachette.

On lit, art. 56 du Mémoire de M. Faraday du 24 novembre 1831 (traduit et publié dans les *Annales de Chimie et de Physique*, cahier de mai 1832), que ce savant avait en vain essayé de produire des effets chimiques par des courans électriques d'induction. Néanmoins il croyait qu'on pourrait les obtenir au moyen d'aimans plus forts que ceux dont il s'était servi, et il prévoyait que par de nouvelles recherches, la différence qu'on a d'abord signalée entre les effets des courans électriques ordinaires et ceux qui se manifestent par induction pourrait s'évanouir. Cette opinion clairement exprimée dans les articles 57 et 59 de son Mémoire, est complètement vérifiée par l'expérience suivante :

M. Pixii a monté un aimant en fer à cheval sur le bout de l'arbre d'un tour en l'air, et au moyen d'une pédale, il a fait tourner cet aimant en face d'une pièce en fer doux pliée en fer à cheval; cette pièce était enveloppée par un fil de cuivre couvert de soie. On a mis les deux extrémités de ce fil en communication avec deux autres fils métalliques, qui traversaient le fond d'un vase plein d'eau. Chacun de ces derniers fils s'élèvait dans un tube de verre de la forme d'une petite cloche renversée. L'eau contenue dans le vase et dans les deux tubes ne formait qu'une seule masse liquide. Pendant que l'aimant tourne, il agit par induction sur le fer doux aimanté, sur le fil de cuivre revêtu de soie, et sur les deux fils placés dans les tubes de verre.

La décomposition de l'eau se fait aux extrémités de ces derniers fils; les deux gaz, oxigène et hydrogène, s'élèvent au sommet de chaque tube.

Il résulte de cette expérience, 1° qu'il n'est pas nécessaire, comme on le croyait, que l'action des deux électricités positive et négative, soit simultanée pour la décomposition chimique de l'eau; 2° que l'action, dont la discontinuité n'est qu'instantanée, peut aussi produire cette décomposition.

Ces conclusions s'accordent avec les observations faites antérieurement sur la décomposition de l'eau au moyen de la pile voltaïque. Cette décomposition a lieu, quoique les substances humides ou liquides de la pile diffèrent en conductibilité d'électricité. On conçoit donc que l'eau oppose une force d'inertie à l'action électrique qui tend à les décomposer, et que pour vaincre cette inertie il faut qu'un courant électrique, fût-il continu

à sa source, agisse sur l'eau un certain temps avant que ce liquide ne se décompose. Les courans électriques d'induction paraissent agir comme des courans électriques continus d'une pile voltaïque, dont les plaques métalliques seraient séparées par un liquide peu conducteur. J'ai fait voir que dans le cas où ces plaques sont séparées par des couches d'amidon légèrement humides, on obtient des piles sèches de longue durée qui chargent le condensateur et ne décomposent pas l'eau ; quoique le courant électrique de ces piles soit continu, sa vitesse est alors trop diminuée pour obtenir une action chimique, telle que la décomposition de l'eau.

L'aimant employé par M. Pixii pour la décomposition de l'eau, est formé de deux autres aimans en fer à cheval accouplés. Chacun de ces aimans porte séparément 12 ½ kilogrammes, et ils pèsent ensemble 4 kilogrammes. L'arbre du tour faisait au moins dix révolutions par seconde. La décomposition de l'eau augmente avec la vitesse de rotation de l'aimant.

La pièce en fer doux sur laquelle le fil de cuivre revêtu de soie est enroulé, a pour section un cercle du diamètre de quatre centimètres ; sa hauteur est de vingt centimètres ; elle est pliée en fer à cheval à branches parallèles ; l'écartement de ces branches est de onze centimètres comptés de centre à centre sur les bouts circulaires. Le fil de cuivre-soie a de longueur 400 mètres, et pèse deux kilogrammes (1).

---

(1) Voyez la description de l'appareil pour produire l'étincelle électrique au moyen d'un aimant, pag. 322 du vol. 50, cahier de juillet 1832.

Du disque électro-magnétique de M. Arago.

M. Arago a démontré (Mémoire de mars 1825) 1° qu'un disque métallique qui tourne sur son axe, au-dessus ou au-dessous d'une aiguille aimantée, dans la sphère d'action magnétique de cette aiguille, la faisait dévier de sa position naturelle; 2° que la déviation commençait et finissait avec le mouvement de rotation du disque.

M. Faraday a reconnu (Mémoire cité du 24 novembre 1831) que dans cette belle expérience de M. Arago, le disque mobile s'électrisait. J'ai essayé de décomposer l'eau par l'électricité communiquée au disque. Dans l'appareil de M. Pixii pour la décomposition de l'eau, que j'ai décrit précédemment, j'ai fait substituer à l'aimant un disque circulaire en cuivre. La pièce fixe en fer doux, entourée par le cuivre-soie, étant inutile, on mit à sa place l'aimant.

On a fait communiquer les bouts du fil du multiplicateur ou du galvanomètre avec le disque circulaire. Pour établir cette communication et s'assurer du contact, chacun des bouts du fil était terminé par une petite plaque de cuivre amalgamée de mercure; l'un des bords plats du disque était aussi amalgamé. On tenait les plaques du fil du multiplicateur en face des pôles de l'aimant fixe, sur les extrémités du diamètre du disque parallèle à la droite qui joint ces pôles. Le plan du disque affleurait les pôles de l'aimant sans les toucher; les plaques appuyées contre le bord plat du disque le plus éloigné de l'aimant, frottaient contre ce bord, pendant que le disque tournait; le mouvement de rotation de ce disque lui était communiqué par la pédale du tour.

Aussitôt que la vitesse de rotation du disque était d'environ dix tours par seconde, l'aiguille du multiplicateur déviait de sa position naturelle; mais la déviation n'était que d'un angle d'environ 30°.

J'ai fait accoupler le disque de cuivre avec un autre disque en fer doux de même diamètre; la déviation n'a pas changé sensiblement : j'ai répété cette expérience avec un aimant plus fort, du poids de vingt kilogrammes et portant cent kilogrammes : la tension de l'électricité du disque tournant n'a pas augmenté sensiblement. Le diamètre du premier disque tournant était de onze centimètres, celui du second de dix-sept. Il paraît que le cuivre se comporte sous l'influence d'un aimant, comme l'acier trempé et aimanté sous l'influence d'un courant électrique. On sait que ce courant, quelle que soit la puissance de la batterie voltaïque qui le produit, n'augmente pas sensiblement la force magnétique d'un aimant d'acier trempé (1).

NOTE *de* M. Ampère *sur une Expérience de* M. Hippolyte Pixii, *relative au Courant produit par la Rotation d'un aimant, à l'aide d'un appareil imaginé par* M. Hippolyte Pixii;

Communiquée à l'Académie dans sa Séance du 29 octobre 1832,

PAR M. AMPÈRE.

M. Hachette a fait part à l'Académie des expériences faites avec un appareil construit par M. Pixii, pour pro-

---

(1) Voyez les expériences du professeur M. Moll, *Correspondance de M. Quetelet*, de Bruxelles, année 1830, t. VI, p. 329.

duire un courant électrique en faisant tourner un aimant en fer à cheval en présence d'un autre fer à cheval en fer doux, autour duquel est ployé en hélice un fil conducteur revêtu de soie ; après avoir obtenu de vives étincelles avec un appareil, dont l'aimant portait 30 livres, et dont le fil faisait 500 tours, on a, au moyen d'un autre dont l'aimant porte plus de 100 kilogrammes, et dont le fil a une longueur de 1,000 mètres et fait 4,000 tours, obtenu 1° de vives étincelles ; 2° des commotions assez fortes ; 3° lorsque l'on plonge les mains dans des vases pleins d'eau acidulée où se rendent les deux extrémités du fil conducteur, l'engourdissement et des mouvemens involontaires dans les doigts ; 4° un grand écartement des feuilles d'or adaptées au condensateur de Volta ; 5° une décomposition assez rapide d'eau, mélangée d'un peu d'acide sulfurique pour en augmenter la conducibilité.

Dans ces diverses expériences, le courant avait lieu dans le fil conducteur dans un sens différent à chaque demi tour de l'aimant, en sorte que, dans le cas de la décomposition de l'eau, l'oxigène se dégageant d'abord dans une des cloches et l'hydrogène dans l'autre, au demi-tour suivant, c'était au contraire l'hydrogène qui se dégageait dans la première, et l'oxigène dans la deuxième.

On n'avait ainsi dans chaque cloche qu'un mélange des deux gaz ; pour les obtenir séparément, M. Hippolyte Pixii eut l'heureuse idée d'appliquer à cet appareil la bascule que M. Ampère a imaginée pour changer le courant dans ses expériences électro-dynamiques.

La bascule adaptée au nouvel appareil porte une tige sur laquelle appuie un demi-cercle attaché à l'aimant,

et qui tient la bascule abaissée d'un côté pendant une demi-révolution de l'aimant, tandis que pendant la demi-révolution suivante la bascule devient libre et est abaissée de l'autre côté par un ressort.

Dans le premier essai de cette disposition la bascule plongeait alternativement dans des rigoles pleines de mercure, comme dans les bascules de M. Ampère; mais, quand le mouvement devenait rapide, le mercure était si fortement agité, qu'il sautait hors des rigoles. M. Hippolyte Pixii a prévenu cet inconvénient, en remplaçant le mercure par des petites lames de cuivre amalgamées sur leur surface pour rendre plus intime leur contact avec les points des bascules qui les frappent alternativement. Au moyen de cette ingénieuse disposition, le courant électrique dans la partie du fil conducteur qui est au-delà de la bascule, a lieu toujours dans le même sens, d'où il suit qu'il ne se dégage que de l'oxigène dans une des cloches et de l'hydrogène dans l'autre, et qu'on obtient ainsi les deux gaz séparés.

Il est à remarquer que toutes les autres circonstances restant les mêmes, la décomposition de l'eau devient plus rapide dans ce cas que dans celui où le courant électrique est alternatif; ce qui tient probablement à ce que les molécules d'eau se trouvent d'avance disposées comme elles doivent l'être pour la décomposition, tandis que, quand le courant est alternatif, il faut qu'elles se retournent à chaque demi-tour de l'aimant.

Quant aux autres phénomènes, tels qu'étincelles, commotions, action sur l'électroscope à feuilles d'or, il n'y a pas de différence sensible, soit qu'on se serve du courant qui a toujours lieu dans le même sens, ou du

courant alternatif, parce que tous ces phénomènes résultent de l'action instantanée de l'électricité développée dans le fil conducteur, action qui suffit pour charger le condensateur de l'électromètre, autant que le permet la tension du courant.

Analyse *de quelques Minerais de manganèse d'espèces variées;*

Par M. P. Berthier.

Jusqu'ici on a reconnu, parmi les minerais de manganége oxidé, cinq espèces différentes, qui sont 1° la *hausmanite* ou oxide rouge anhydre, 2° la *braunite* ou deutoxide anhydre, 3° la *pyrolusite* ou peroxide anhydre, 4° la *manganite* ou deutoxide hydraté, 5° et le *psilomélane* ou peroxide barytique. Les deux premières espèces sont très rares : on ne les a pas encore rencontrées en France. Les trois autres espèces sont au contraire fort communes; mais elles ne se trouvent pures que dans un très petit nombre de localités : le plus souvent elles constituent entre elles des mélanges intimes dont la composition varie à l'infini. Une sixième espèce, que j'ai reconnue, il y a quelque temps, dans trois échantillons provenant de lieux très éloignés les uns des autres, et qui s'associe fréquemment avec les espèces précédentes, vient encore compliquer la nature des mélanges que la nature nous présente. De là la nécessité de recourir aux essais chimiques pour apprécier la valeur commerciale des minerais de manganèse. Cette sixième espèce est un

hydrate de peroxide contenant beaucoup d'eau, et qui ne se produit que rarement dans les laboratoires. Avant d'en faire connaître la composition, je vais décrire quelques procédés nouveaux que l'on peut employer pour l'analyser, procédés qui sont applicables à tous les oxides de manganèse, soit natifs, soit artificiels.

Lorsque l'on calcine à la chaleur blanche un oxide de manganèse, anhydre ou hydraté, qui se compose d'un mélange de deutoxide et de peroxide, il se change en oxide rouge, et toute l'eau se dégage avec une certaine quantité d'oxigène. Si, d'une autre part, on chauffe ce minerai jusqu'au rouge naissant, dans un petit appareil de verre, on peut très facilement recueillir et doser l'eau de combinaison qu'il abandonne en totalité : on peut donc calculer la proportion de l'oxigène dégagé par différence, et quand on a obtenu la proportion d'oxide par les moyens connus, rien de plus aisé que de déterminer la quantité relative de deutoxide et de peroxide contenus dans le minerai. Ce mode d'essai et d'analyse donne des résultats qui sont presque toujours suffisamment exacts; mais quand on veut que ces résultats aient toute la précision possible, il devient nécessaire de doser séparément et isolément l'eau et l'oxigène. Pour doser l'oxigène, on peut employer l'action du sel ammoniac, du soufre, de l'acide sulfureux ou de l'acide oxalique.

1° *Analyse par le sel ammoniac.* — Tous les oxides de manganèse sont transformés en proto-chlorure par le sel ammoniac à l'aide d'une chaleur faible et insuffisante même pour fondre ce sel : en chauffant plus fortement l'oxide, l'excès de celui-ci se fond et se volatilise, mais sans entraîner de chlorure de manganèse. Avec le protoxide,

il ne doit se gazéifier que de l'ammoniaque ; mais avec les oxides plus avancés, le gaz est un mélange d'ammoniaque et d'azote, et le volume de l'azote est exactement proportionnel à la quantité d'oxigène que l'on peut considérer comme combiné avec le protoxide dans l'oxide soumis à l'analyse. La portion d'oxigène qui constitue le protoxide change l'acide hydrochlorique en chlore qui reste uni au métal avec formation d'eau, et la portion d'oxigène excédante réagit sur l'ammoniaque dont elle met l'azote en liberté en brûlant son hydrogène. On peut donc, en mesurant le volume de l'azote, et par suite en déterminant son poids, calculer la proportion de cette dernière partie d'oxigène. 1000 d'oxigène sont représentées par 575 d'azote en poids, car pour se changer en eau et en azote, 1 at. d'ammoniaque NH^3 pesant 214,474 prend 3 at. d'oxigène pesant 300, et il résulte de la réaction 2 at. d'azote pesant 177,036 et 3 at. d'eau pesant 337,437. Ce procédé est d'une très facile exécution : il suffit de mêler l'oxide pulvérisé avec le double de son poids de sel ammoniac, et de chauffer le mélange dans une petite cornue de verre ou dans un tube en forme de cloche courbe, et de mesurer le volume du gaz produit ; mais quelques personnes le regardent comme incertain, parce qu'elles supposent qu'il peut se former de l'oxide d'azote, même en présence d'un excès de sel ammoniac. Cela serait à vérifier.

2° *Analyse par le soufre.* — A une chaleur voisine du rouge naissant, le soufre ramène tous les oxides de manganèse à l'état de protoxide. La plus grande partie de l'oxigène qui se sépare forme de l'acide sulfureux avec ce combustible. Si celui-ci passait en totalité à cet état, on aurait un moyen simple de le doser, en mesurant le

volume du gaz acide sulfureux produit, puisque l'on sait que ce gaz renferme un volume d'oxigène égal au sien. Cependant il faut observer que le résultat ne serait pas parfaitement rigoureux, parce que le gaz acide sulfureux se trouvant aux températures ordinaires de l'atmosphère, près du terme où il peut prendre l'état liquide, sa dilatation est irrégulière à ces températures, et qu'il n'équivaut pas exactement à son propre volume d'oxigène. Mais indépendamment de l'acide sulfureux, on remarque dans toutes les opérations qu'il se produit une certaine proportion de sulfate de manganèse, qui varie selon des circonstances que l'on n'a pas appréciées; il faut nécessairement doser ce sulfate pour avoir la totalité de l'oxigène; et quoique ce dosage s'obtienne sans difficulté, en dissolvant le résidu dans l'acide muriatique et précipitant l'acide sulfurique par un sel de baryte, cela complique déjà ce mode d'analyse. Mais lorsque le minerai contient de l'oxide de fer, ce qui arrive presque toujours, il faut de plus rechercher la proportion de cet oxide et calculer la quantité d'acide sulfureux qu'il peut produire avec le soufre pour la retrancher de la quantité totale obtenue, en partant de ce fait, constaté par l'expérience, que l'oxide de fer est complètement réduit et transformé en sulfure métallique par le soufre, lorsque celui-ci est employé en excès. On voit, par ce qui précède, que le soufre n'est pas un très bon agent pour l'analyse des minerais de manganèse. Quoi qu'il en soit, si l'on voulait l'employer, il faudrait prendre de la fleur de soufre bien lavée pour qu'elle ne soit pas imprégnée d'acide sulfurique, en mêler 12 à 15 p. pour 100 p. de minerai pulvérisé, introduire le mélange dans

une petite cornue de verre ou dans un tube courbé, adapté à l'appareil pneumatique au mercure, chauffer graduellement à la lampe ou sur un léger feu de charbon, laisser refroidir, mesurer le volume de gaz reçu dans les cloches, puis traiter le résidu par l'acide muriatique, etc.

J'ai essayé aussi de me servir du sulfure de barium pour déterminer le degré d'oxidation des minerais de manganèse. A cet effet, j'ai mêlé intimement parties égales de peroxide natif dont la composition m'était connue, et de sulfure de barium bien pur. J'ai placé le tout dans un petit creuset de platine couvert que j'ai renfermé dans un autre creuset pour éviter l'accès de l'air, et j'ai chauffé graduellement jusqu'à la chaleur blanche. La matière est restée pulvérulente; elle était d'un gris foncé, parce que l'oxide était ferrugineux, mais tout le manganèse était passé à l'état de protoxide. L'eau en a enlevé un peu de sulfure de barium qui avait à dessein été employé en excès; puis en traitant le résidu par l'acide muriatique, il est resté du sulfate de baryte pur, mais en même temps il y a eu un dégagement très notable d'hydrogène sulfuré, ce qui a fait voir qu'il avait dû se former une certaine quantité d'un sulfure insoluble dans l'eau, probablement du sulfure de fer. La formation de ce sulfure n'ayant pu avoir lieu qu'aux dépens du soufre du sulfure de barium, il a dû se produire des oxi-sulfures, et dès lors on n'est plus assuré que l'oxigène du sulfate de baryte donne exactement la proportion de l'oxigène abandonné par les oxides; l'expérience prouve cependant que ce moyen donne un résultat très approximatif.

Analyse par l'acide sulfureux. — L'eau saturée d'acide sulfureux dissout tous les oxides de manganèse avec une très grande facilité, même sans le secours de la chaleur. L'on sait que ces oxides sont alors ramenés au *minimum* d'oxidation, et que l'acide sulfureux est transformé, par l'oxigène qu'ils abandonnent, en partie en acide sulfurique et en partie en acide hypo-sulfurique. Ce dernier acide pouvant être décomposé lui-même en acide sulfurique et en acide sulfureux, on voit qu'en dosant l'acide sulfurique produit par un oxide de manganèse quelconque, on en peut déduire immédiatement la proportion d'oxigène contenu dans cet oxide. Les quantités relatives d'acide sulfurique et d'acide hypo-sulfurique qui se forment dans une même opération sont très variables : la proportion de l'acide sulfurique libre est toujours très considérable et telle qu'elle équivaut au moins à celle qui se trouve dans l'acide hypo-sulfurique, et qu'elle est souvent de moitié en sus. Mais relativement à l'analyse des minerais de manganèse, cela est tout-à-fait indifférent, parce qu'en définitive on transforme tout l'acide hypo-sulfurique en acide sulfurique. Voici comment il convient d'opérer :

On introduit 2 à 3g de minerai porphyrisé dans une fiole à médecine ou dans un matras à col long et étroit, ou mieux encore dans une cornue ; on remplit le vase aux trois quarts d'acide sulfureux liquide ; on le bouche, on l'agite fréquemment et on accélère l'action de l'acide à l'aide d'une douce chaleur. Bientôt tout le manganèse se dissout, et il reste des gangues et de l'oxide de fer ; on ne sépare pas ces matières parce qu'en filtrant et en décantant on exposerait la liqueur au contact de l'air, ce

qu'il faut éviter avec le plus grand soin. On fait bouillir cette liqueur pour en chasser l'excès d'acide sulfureux; puis on y introduit du muriate de baryte en quantité un peu plus que suffisante pour saturer l'acide sulfurique et l'acide hypo-sulfurique, et en outre de l'acide muriatique en excès, et l'on continue de faire bouillir dans le matras jusqu'à ce que le liquide soit réduit à un petit volume et qu'il n'exhale plus l'odeur de l'acide sulfureux; alors on le transvase dans une capsule, on l'évapore à sec et l'on reprend le résidu par de l'eau aiguisée d'acide muriatique. Ce résidu contient tout l'acide sulfurique combiné avec de la baryte et mêlé aux portions de la gangue qui sont insolubles dans l'acide muriatique. On le calcine et on le pèse ; en en retranchant le poids de la gangue dont on doit avoir déterminé la quantité par une opération préliminaire, on a la proportion du sulfate de baryte et par suite la proportion d'oxigène que l'oxide contenu dans le minerai a abandonné en se changeant en protoxide. Lorsqu'on ajoute du muriate de baryte à la dissolution sulfureuse, il se précipite du sulfate de baryte, et tout l'oxide hypo-sulfurique reste dans la liqueur; mais quand celle-ci a été concentrée jusqu'à un certain point, l'acide hypo-sulfurique se décompose, à la faveur de l'acide muriatique, en ces deux élémens, l'acide sulfurique et l'acide sulfureux ; le dernier se dégage et le premier se précipite en combinaison avec la baryte. L'oxigène abandonné par le minerai se trouve donc en totalité dans l'acide sulfurique produit avec l'acide sulfureux. Or, 1000 de sulfate de baryte équivalent à 344 d'acide sulfurique contenant 206,4 d'oxigène dont un tiers, ou 68,8, peut être considéré comme combiné à de l'acide sulfureux; il s'ensuit que

pour 1 p. de minerai, 1 p. de sulfate de baryte équivaut à 0,0688 d'oxigène, ou que 1 p. d'oxigène est représentée par 14,53 de sulfate de baryte, c'est-à-dire que l'on dose l'oxigène à l'aide d'une substance qui pèse près de quinze fois autant que lui, ce qui est très avantageux.

Ce procédé d'analyse peut donner des résultats de la plus grande exactitude, mais il faut pour cela qu'il soit exécuté avec un très grand soin, à l'effet d'éviter, pendant toute la durée de l'opération, que les liqueurs soient exposées au contact de l'air, parce que l'acide hyposulfurique et l'acide sulfureux ont grande tendance à absorber le gaz oxigène pour se transformer en acide sulfurique, surtout en présence des sels de baryte. Il faut encore, par les mêmes motifs, employer de l'acide sulfureux récemment préparé; on s'assure, avant de s'en servir, qu'il ne contient pas la plus petite trace d'acide sulfurique. Enfin il y a encore une précaution essentielle à prendre lorsque le minerai renferme une quantité très notable d'oxide de fer; c'est d'opérer la dissolution de l'oxide de manganèse à froid et de décanter aussitôt qu'elle s'est effectuée, pour faire bouillir ensuite; sans quoi, si l'on chauffait au contact de l'oxide de fer, celui-ci se dissoudrait également, mais en se transformant en protoxide, comme les oxides de manganèse, et en donnant par conséquent lieu à la formation d'une certaine quantité d'acide sulfurique. Si l'on connaissait d'avance la proportion de l'oxide de fer, et si l'on faisait en sorte de tout dissoudre dans l'acide sulfureux, il serait aisé de trouver la proportion d'acide sulfurique auquel cet oxide aurait donné naissance, et par suite d'obtenir la proportion exacte de celui qui proviendrait de l'oxide de manganèse.

Analyse par l'acide oxalique (1). — On dose avec beaucoup d'exactitude et d'une manière commode et expéditive l'oxigène que perd un oxide de manganèse en se changeant en protoxide, en chauffant l'oxide très soigneusement porphyrisé avec une dissolution concentrée d'acide oxalique bien pur et recueillant l'acide carbonique qui se dégage. Presque toujours la réaction commence à avoir lieu à froid; on l'accélère et on la termine en chauffant jusqu'à l'ébullition. Le manganèse ramené en totalité à l'état de protoxide se combine avec une partie de l'acide oxalique, tandis que l'oxigène abandonné transforme une autre partie de cet acide en gaz acide carbonique. L'acide oxalique contenant 3 at. d'oxigène pour 2 at. de carbone, et l'acide carbonique 4 at. d'oxigène pour 2 at. de carbone, on voit que l'oxigène qu'il s'agit de doser est égal au quart de celui que renferme la quantité d'acide carbonique produite dans l'opération, ou aux 0,1816 du poids de cet acide. Pour doser l'acide carbonique, on peut le recueillir dans des cloches graduées sur le mercure, ou bien le combiner avec de la baryte et prendre le poids du carbonate de baryte. Ce dernier moyen est le plus simple. Le carbonate de baryte contenant 0,2234 d'acide carbonique, 1 p. de ce sel représente 0,04057 p. d'oxigène abandonné par l'oxide de manganèse. On voit, d'après cela, que, pour apprécier 1 p. de cet oxigène, on recueille une substance qui pèse près de vingt-cinq fois autant, exactement 24,65, ce qui atténue beaucoup l'erreur occasionnée par les

(1) C'est M. Dobereiner qui a eu le premier l'idée d'employer l'acide oxalique pour déterminer la proportion d'oxigène contenu dans un oxide.

pertes. Voici comment on fait l'opération : On met dans un petit matras 1g de minerai bien porphyrisé avec une certaine quantité d'eau et 4 à 5g d'acide oxalique, qui a dû être purifié plusieurs fois par cristallisation et dans lequel il ne doit pas rester la plus petite trace d'acide nitrique ; on adapte immédiatement au matras un tube de verre recourbé d'un petit diamètre, et l'on fait plonger ce tube dans un matras à col étroit, d'environ un demi-litre, à moitié rempli d'eau saturée de baryte caustique. On conduit l'opération lentement, et l'on agite fréquemment le vase qui contient l'eau de baryte pour déterminer l'absorption complète de l'acide carbonique. On chauffe quand le dégagement du gaz se ralentit, et l'on finit par faire bouillir, afin de remplir tout l'appareil de vapeur d'eau et de forcer tout le gaz acide carbonique à passer dans l'eau de baryte. Il arrive quelquefois que le minerai ne se décolore pas complètement par une opération et qu'il en reste une partie enveloppée dans l'oxalate de protoxide. Dans ce cas, on peut le laver par décantation, porphyriser le résidu et le traiter ensuite une seconde fois par l'acide oxalique, ou bien ajouter à la liqueur suffisamment étendue d'eau et refroidie une petite quantité d'acide muriatique et suffisante seulement pour dissoudre l'oxalate de protoxide de manganèse, décanter et traiter le résidu lavé par l'acide oxalique. Mais on évite ces inconvéniens en réduisant le minerai en poudre impalpable sous le pilon.

Quand les minerais sont facilement attaquables, par exemple quand ils sont hydratés, la liqueur oxalique que l'on verse dessus devient après quelques instans d'un très beau rouge de caméléon, et en même temps il se dégage du gaz acide carbonique, et il se produit de l'oxalate de

protoxide qui se dépose sous forme de poudre blanche; mais dès qu'on chauffe, la liqueur se décolore, et le dégagement d'acide carbonique augmente considérablement. Cette coloration est due à ce qu'il se forme à froid de l'oxalate de peroxide de manganèse, sel très peu permanent et que la plus faible chaleur transforme en oxalate de protoxide et en acide carbonique. Si l'on abandonne à elle-même et à froid cette liqueur rouge, on remarque qu'elle se décolore spontanément et en assez peu de temps, et que relativement à la quantité d'acide carbonique qui s'en dégage, elle fournit un dépôt très considérable d'oxalate de protoxide. C'est que cet oxalate provient non-seulement de la décomposition de l'oxalate de peroxide, mais encore d'une certaine proportion de sel tout formé qui n'était tenu en dissolution qu'à la faveur du sel de peroxide. C'est une propriété générale des oxalates ayant pour bases des acides à plus de 2 at. d'oxigène de dissoudre des oxalates contenant des oxides à 2 at. Ainsi l'oxalate de peroxide de fer et l'oxalate d'alumine dissolvent une assez grande proportion d'oxalates de protoxide de fer et de protoxide de manganèse.

Le dernier procédé d'analyse que je viens de décrire est celui que j'employe le plus ordinairement. Il est d'une exécution facile, et on en obtient des résultats très exacts lorsque l'on prend les soins convenables pour ne pas perdre d'acide carbonique. Pour éviter toutes chances de perte, on pourrait placer deux vases contenant de l'eau de baryte à la suite l'un de l'autre; mais je me suis assuré que lorsqu'on a le soin d'agiter fréquemment le premier vase, il ne passe pas la plus petite trace d'acide

carbonique dans le second. Le carbonate de baryte n'étant pas absolument insoluble dans l'eau, son lavage exige quelque soin ; il faut essayer fréquemment les liqueurs et cesser d'ajouter de l'eau aussitôt qu'elles cessent de se troubler par l'addition d'un carbonate alcalin. Si l'on employait l'acide sulfurique comme moyen d'épreuve, l'eau de lavage ne cesserait pas de se troubler, et en dépassant le terme, on pourrait perdre beaucoup de carbonate de baryte.

Les données suivantes seront utiles pour calculer la composition des minerais de manganèse.

Le protoxide $\dot{Mn}$ est composé de

Manganèse..........	0,7806	100
Oxigène............	0,2194	28,105

Le deutoxide $\underline{\dddot{Mn}}$ est composé de :

Manganèse..	0,7806	100	ou	Protoxide.	0,9012	100
Oxigène....	0,2966	46,19		Oxigène..	0,0988	10,97

Il perd 0,0331 d'oxigène en se changeant en oxide rouge.

Le peroxide $\ddot{Mn}$ est composé de :

Manganèse..	0,6401	100	ou	Protoxide.	0,8200	100
Oxigène ...	0,3599	56,21		Oxigène..	0,1800	21,94

Il perd 0,09 d'oxigène en se changeant en deutoxide, et 0,12 en se changeant en oxide rouge.

L'oxide rouge $\dot{Mn}+\underline{\dddot{Mn}}$ est composé de :

Manganèse..	0,7275	100	ou	Protoxide.	0,9319	100
Oxigène...	0,2725	37,47		Oxigène..	0,0681	7,31

Il équivaut à 1,0340 de deutoxide et à 1,1363 de peroxide.

L'analyse par l'acide sulfureux doit donner, avec le

deutoxide, 1,435 de sulfate de baryte, avec le peroxide, 2,615, et avec l'oxide rouge, 0,990.

L'analyse par l'acide oxalique doit donner, avec le deutoxide, 2,435 de carbonate de baryte, avec le peroxide, 4,437, et avec l'oxide rouge, 1,678.

Hydrate de peroxide natif. — J'ai rencontré l'hydrate de peroxide de manganèse dans les minerais de Groroi (département de la Mayenne), de Cautern (au pays des Grisons) et de Vicdessos (département de l'Arriége); mais il ne se trouve parfaitement pur dans aucun : il y est intimement mélangé avec une proportion plus ou moins considérable d'hydrate de deutoxide. L'analyse a donné les résultats suivans :

	GROROI (1).	VICDESSOS (2).	CAUTERN (3).
Protoxide de manganèse.	0,624	0,689	0,465
Oxigène.	0,128	0,117	0,071
Eau	0,158	0,124	0,088
Oxide de fer	0,060	0,070	0,036
Argile	0,030		
Quarz			0,336
	1,000	1,000	0,996
Peroxide de manganèse.	0,666	0,455	0,259
Deutoxide de manganèse	0,086	0,351	0,277
Eau	0,158	0,124	0,088
Oxide de fer, etc.	0,090	0,070	0,372
	1,000	1,000	0,996
Hydrate de peroxide. . . .	0,800	0,545	0,310
Hydrate de deutoxide. . .	0,096	0,385	0,310
Eau	0,014		0,004
Oxide de fer, etc.	0,090	0,070	0,372
	1,000	1,000	0,996

(1) Minerai de Groroi. — On trouve ce minerai dis-

séminé en rognons dans un terrain sableux et argileux qui fournit les minerais de fer exploités pour les fourneaux du département. Les ouvriers ne connaissent pas sa nature, et le considèrent comme un minerai pauvre, mais très fondant. Il est en morceaux cohérens, criblés de petites cavités irrégulières, d'un noir-brun mat, çà et là métalloïde. Sa poussière est couleur chocolat clair; il perd par calcination 0,24 d'eau et d'oxigène sans changer de forme, mais il prend une couleur rougeâtre. Il commence déjà à perdre de l'eau à une température voisine de 100°. Il se dissout lentement dans l'acide sulfurique concentré, et colore la liqueur en un beau rouge violet. L'acide oxalique l'attaque très facilement, même à froid; il faut un peu moins de 2 $\frac{1}{3}$ de cet acide pour le désoxider complètement. L'acide sulfureux le dissout presque instantanément. Les proportions d'oxigène et d'eau trouvées par l'analyse s'accordent parfaitement avec la supposition que le minerai est essentiellement composé d'un hydrate de peroxide dans lequel l'oxide contient deux fois autant d'oxigène que l'eau, ou qui est formé d'un atome d'oxide et d'un atome d'eau. Cette supposition cadre très bien aussi avec les résultats de l'analyse des minerais de Vicdessos et de Cautern, ainsi qu'on va le voir. Elle n'a d'ailleurs rien qui puisse surprendre depuis que M. Mitscherlich a trouvé le moyen d'obtenir un hydrate tout-à-fait identique en décomposant les hypermanganates par l'acide nitrique (*Ann. de Ch.*, t. XLIX, p. 118). C'est donc une espèce nouvelle qu'il faudra désormais admettre dans le système minéralogique. A l'état de pureté, cette espèce doit être composée de :

Peroxide de manganèse.	0,8317	100
Eau..................	0,1683	20,8 $\ddot{Mn}+Aq$

Le caractère de ce minerai le plus propre à le faire reconnaître est la grande diminution de poids qu'il éprouve par la calcination. Il ne donne pas avec l'acide muriatique autant de chlore que le peroxide anhydre, mais il a sur ce dernier l'avantage d'être beaucoup plus aisément attaquable et de donner du chlore en abondance, même à froid. Ce serait un excellent minerai à exploiter.

M. Turner a publié, dans le *Journal d'Édimbourg* (1830, p. 213), une analyse du *wad* (minerai de manganèse tendre et léger) d'Upton-Pino en Déwonshire, de laquelle il conclut que ce minerai est un hydrate de peroxide de manganèse dans lequel il y a une proportion d'eau pour deux proportions d'oxide, ou qui ne contient que 0,09 d'eau; mais comme son analyse donne 0,107 d'eau et 0,014 de baryte, en supposant même que tout le reste fut du peroxide de manganèse, on n'arriverait pas à la conclusion qu'il adopte, et il y aurait grand excès d'eau, puisque la baryte prend cinq à six fois son poids de peroxide anhydre pour se saturer. Il est vraisemblable que le wad du Déwonshire est un mélange d'hydrate de peroxoide $\ddot{Mn}+Aq$, d'hydrate de deutoxide et de peroxide barytique anhydre.

(2) Minerai de Vicdessos. — Il tapisse les parois des cavités que l'on rencontre dans les grandes mines de fer de Rancié. Il est compacte ou en concrétions mamelonnées, très léger, tendre et tachant fortement les doigts, couleur chocolat. Il est mêlé de carbonate de chaux, qui s'y trouve tantôt en parties cristallines visibles et tantôt intimement mêlé de manière à le rendre indiscernable :

on peut l'en séparer en totalité au moyen de l'acide acétique employé à froid, qui n'agit aucunement sur l'oxide de manganèse. Les échantillons que l'on a examinés en contenaient 0,25 à 0,27, et c'est après les avoir ainsi purifiés qu'on les a analysés. Après qu'ils ont eu subi cette opération, ils ont perdu 0,19 d'eau et d'oxigène par calcination. Le minerai de Vicdessos appartient à la variété que les étrangers nomment *wad*.

(3) Minerai de Cautern. — Ce minerai provient d'une mine qui se trouve près de Sunwie, dans le pays des Grisons, et qui appartient à la compagnie Bauers; il est amorphe, caverneux, à cassure unie ou grenue, et alors sensiblement cristalline; dans quelques parties, il est métalloïde et noir, et dans d'autres mat et brun; sa poussière est d'un brun foncé. Il est mêlé de quarz blanc disséminé en très petites parties et d'hydrate de fer qui tapisse toutes les cavités. La compagnie Bauers a cru que c'était un minerai de fer, mais il est beaucoup plus précieux que ne le serait un semblable minerai. Il pourrait être employé avec avantage dans les fabriques de chlore et de chlorures.

Minerais diversement mélangés. — Le peroxide de manganèse (pyrolusite) et l'hydrate de deutoxide (manganite) se rencontrent assez fréquemment.

On trouve la première espèce à Cretnick près Sarrebruck, et la seconde constitue le minerai que l'on exploite dans le Dévonshire pour l'usage des fabriques de chlorures. Il ne paraît pas que le peroxide barytique (psilomélane) ait encore été trouvé absolument exempt de tous mélanges. Ces trois espèces s'associent très fréquemment deux à deux ou toutes les trois ensemble, et en toutes proportions.

A Nontron (département de la Dordogne) et dans le duché de Luxembourg, on exploite des minerais qui ne renferment pas la plus petite trace de baryte et qui sont des mélanges de peroxide anhydre et d'hydrate de deutoxide.

Les minerais de Romanèche et les minerais les plus communs des environs de Périgueux se composent de peroxide barytique plus ou moins mélangé d'hydrate de deutoxide.

On trouve des mélanges de peroxide anhydre et de peroxide barytique à Frène-le-Château (département de la Haute-Saône) et à Saint-Christophe (département du Cher). Ils donnent à l'analyse :

Peroxide de manganèse	0,932	0,568
Baryte	0,033	0,010
Oxide de fer et argile	0,020	
Quarz	0,015	0,422
	1,000	1,000

Le minerai de Frène-le-Château se trouve avec du minerai de fer en grains remaniés. Il est en petites masses concrétionnées ou en tablettes tuberculeuses. Il est un peu caverneux, et toutes les cavités sont salies par de l'argile ferrugineuse. Sa cassure est grenue, à grains très fins et brillans, d'un gris foncé bleuâtre et très métalloïde. Sa poussière est d'un noir gris sans nuance de brun, et il ne donne pas trace d'eau dans le tube de verre. Il a déjà été analysé par Vauquelin (*J. des Mines*, t. IX, p. 481).

Le minerai de Saint-Christophe (près St.-Amand, département du Cher) est d'un noir mat et très mélangé

de gangue. Selon M. l'ingénieur Dufresnoy, il se trouve en rognons plus ou moins gros et en veinules, dans un grès arkose qui est de l'âge de l'oolithe inférieure et qui est interposé entre le granite et le calcaire.

On rencontre çà et là, dans la mine de fer de Kaymar, située auprès de Villefranche (département de l'Aveyron), des masses souvent assez considérables d'un minerai de manganèse qui se compose d'un mélange de peroxide anhydre, de peroxide barytique et d'oxide hydraté. Il donne à l'analyse :

Oxide rouge de manganèse...	0,736
Oxigène....................	0,100
Eau........................	0,026
Baryte.....................	0,012
Oxide de fer...............	0,024
Gangue pierreuse...........	0,098
	0,996

Il est caverneux, à cavités mamelonnées, d'un gris noir métalloïde, à cassure unie ou grenue, çà et là cristalline. Sa poussière est noire, mais il offre quelques parties brunes qui sont probablement hydratées.

Peroxide aluminifère d'Halteborn. — Le minerai de manganèse d'Halteborn est, à ce qu'il paraît, assez rare : je n'ai pu m'en procurer qu'un seul morceau que M. Schmidt a bien voulu me donner. On le trouve dans une mine de fer que l'on exploite auprès de Siegen, dans le grand-duché de Bade. Il est en masses feuilletées, à feuillets épais, contournés et testacés, d'un noir un peu bleuâtre ou brunâtre, mat dans la cassure transversale, d'un noir luisant ou irisé à la surface de quelques feuillets, peu dur, mais il ne tache pas les doigts. Sa pous-

sière est brune. Il est veiné de quarz blanc et mêlé d'hydrate de fer argileux compacte. Les parties pures en apparence ne sont pas homogènes. L'analyse de divers fragmens a donné :

Protoxide de manganèse......	0,544	0,585
Oxigène..................	0,112	0,104
Alumine..................	0,170	0,107
Oxide de fer..............	0,050	0,057
Quarz....................	0,012	0,018
Eau et perte..............	0,112	0,129
	1,000	1,000
Peroxide de manganèse.......	0,663	0,435
Deutoxide de manganèse......	»	0,254

Les propriétés chimiques de ce minéral prouvent que l'alumine qu'il renferme s'y trouve à l'état de combinaison avec de l'oxide de manganèse et de l'eau. En effet le premier échantillon a perdu par une forte calcination, 0,184 d'eau et d'oxigène, mais en le chauffant dans un tube de verre on n'a pu en extraire que 0,07 d'eau tout au plus ; il faut donc que ce liquide y soit retenu par une affinité beaucoup plus forte que dans les hydrates de manganèse. Le minerai traité par l'acide nitrique concentré, à chaud, ne laisse dissoudre qu'un peu d'oxide de fer et des traces de manganèse, mais pas du tout d'alumine. Il ne cède à la potasse caustique bouillante qu'une quantité insignifiante de cette terre, ce qui prouve qu'elle n'est pas à l'état d'hydrate simplement mélangé avec l'oxide de manganèse. L'acide oxalique le décolore complètement, mais il faut pour cela qu'il ait été réduit en poudre impalpable, et alors toute l'alumine

se dissout, nouvelle preuve que c'est sa combinaison avec le peroxide de manganèse qui l'empêche de se dissoudre dans l'acide nitrique et dans la potasse caustique. D'après la quantité d'oxigène déterminée au moyen de l'acide oxalique, on voit que le second échantillon doit renfermer du deutoxide de manganèse, mais que le premier n'en peut contenir qu'une très petite quantité. En supposant que tout le manganèse y soit à l'état de peroxide et en examinant les proportions relatives de ce peroxide, de l'alumine et de l'eau, on reconnaît que ce minéral est une combinaison de ces trois substances, qui sont entre elles dans le rapport de :

Peroxide de manganèse...	0,719	9 at.
Alumine...............	0,184	2 at.
Eau......................	0,097	6 at.
	1,000	

rapport qui est exprimé par la formule $A\,Mn^3 + Aq$. Si ensuite on applique cette formule au second échantillon, on trouve qu'elle s'accorde parfaitement avec la supposition que celui-ci est un mélange de peroxide aluminifère hydraté, et d'hydrate de deutoxide, car on a alors pour résultat :

Peroxide.....	0,435	peroxide aluminifère..	0,602
Alumine.....	0,107		
Eau.........	0,060		
Deutoxide....	0,254	hydrate de deutoxide...	0,282
Eau.........	0,028		
Oxide de fer..	0,057	hydrate de fer.........	0,066
Eau....... .	0,009		
Quarz.......	0,018		1,018
Perte........	0,032		0,032
	1,000		1,000

Le minerai d'Halteborn constitue donc une espèce nouvelle dont la composition est bien déterminée et très simple. L'eau qu'elle contient pourrait constituer avec le peroxide de manganèse l'hydrate que l'on obtient au moyen du chlore et avec l'alumine, l'hydrate $Al + Aq$ qui contient :

Alumine......	0,6557
Eau...........	0,3443

Silicate de Tinzen. — Une compagnie qui a créé des usines à fer dans les environs de Coire (pays des Grisons), et qui a fait exécuter de grandes recherches de mines dans la contrée, a découvert à Tinzen, en masse considérable, un minerai qu'elle a cru d'abord être un minerai de fer, et qu'elle a supposé ensuite appartenir à l'espèce *fer chrômé* ; mais les premiers essais faits sur cette substance ont bientôt appris qu'elle ne renferme pas la plus petite trace de chrôme et qu'elle ne contient presque pas de fer, et l'analyse a montré qu'elle se compose uniquement d'oxide de manganèse et de silice.

Le minerai de Tinzen est compacte, à cassure grenue, un peu lamellaire, noir, tantôt mat et tantôt doué d'un faible éclat métalloïde, pesant, dur, mais assez cassant. Sa poussière est d'un brun très foncé et grisâtre. Il fait légèrement mouvoir le barreau aimanté. Chauffé dans un tube de verre, il donne de l'eau à la première impression de la chaleur. Par une forte calcination, il devient d'un noir plus foncé, mais sa poussière est toujours de couleur brune. L'acide muriatique l'attaque avec dégagement de chlore et en formant gelée ; mais l'action est faible et lente à froid. L'acide sulfureux ne l'attaque qu'à l'aide de la chaleur ; il ne paraît même pas qu'il puisse le dissoudre en totalité. L'acide oxalique n'a pas

d'action sur lui à froid, mais il le réduit en protoxide à l'aide de la chaleur et en une heure d'ébullition soutenue, elle le décompose complètement, si l'on a eu soin de le réduire en poudre impalpable par la porphyrisation. On peut donc, par ce moyen, reconnaître à quel degré d'oxidation le manganèse s'y trouve. L'analyse de deux échantillons a donné :

Protoxide de manganèse....	0,707	0,589
Oxigène..................	0,061	0,056
Silice gélatineuse..........	0,154	0,120
Oxide de fer..............	0,010	0,010
Alumine..................	0,010	0,010
Quarz....................	0,028	0,190
	0,970	0,975

Le fer y est à l'état d'oxide magnétique et simplement mélangé.

Si le manganèse était tout entier au second degré d'oxidation dans ce minerai, le premier échantillon aurait donné 0,0760 d'oxigène, et le second 0,0645. S'il était seulement à l'état d'oxide rouge, on n'aurait eu que 0,052 d'oxigène pour le premier échantillon, et 0,044 pour le second. Comme l'expérience répétée plusieurs fois a toujours donné le même résultat, on doit admettre que le manganèse se trouve partie à l'état de deutoxide et partie à l'état d'oxide rouge. Le minerai donnant une quantité très notable d'eau par la calcination, la supposition la plus vraisemblable que l'on puisse faire, quant à sa nature, est qu'il se compose d'un mélange de silicate d'oxide rouge et d'hydrate de deutoxide. D'après la proportion d'oxigène donnée par l'analyse, le premier échantillon doit contenir 0,608

d'oxide rouge et 0,100 de deutoxide, et le second échantillon 0,515 d'oxide rouge et 0,130 de deutoxide; mais il ne faut considérer cette détermination que comme approximative, parce que la moindre erreur dans l'appréciation de l'oxigène fait varier beaucoup les résultats. Quoi qu'il en soit, en partant de ces données, on trouve que la quantité d'oxigène de l'oxide rouge de manganèse est à la quantité d'oxigène de la silice :: 16 : 8 dans le premier échantillon, et :: 149 : 62 dans le second. Il est probable que dans l'un et l'autre le véritable rapport est 2 à 1; alors le silicate serait composé de 3 at. d'oxide et de 2 at. de silice.

Le minéral de Tinzen a beaucoup de rapports, par tous ses caractères, avec le silicate de Saint-Marcel, en Piémont. Il est possible que celui-ci soit également à base d'oxide rouge et non à base de deutoxide, comme les anciennes expériences l'ont fait penser. Cela paraîtra d'autant plus probable que l'on trouve à Saint-Marcel, au milieu même du silicate, de l'oxide rouge isolé e cristallisé.

De *la Cristallisation de quelques Oxides métalliques;*

Par M. Becquerel.

La théorie atomistique est tellement avancée aujourd'hui que l'on doit essayer de rechercher comment les atomes se groupent régulièrement pour former des composés cristallisés. Déjà M. Gaudin a imaginé une théorie ingénieuse qui pourra peut-être servir à découvrir la marche que la nature suit dans la cristallisation; mais

pour arriver à la solution de cette importante question, il faut encore des faits; il faut surtout connaître le système cristallin des corps simples et des combinaisons qui renferment peu d'élémens, parce que le groupement de leurs atomes y sera plus facile à saisir que dans les corps composés. C'est ce motif qui m'a engagé à faire les expériences dont il va être question.

On a déjà opéré la cristallisation de plusieurs métaux, ainsi que celle de quelques oxides, par les moyens ordinaires de la chimie ou par l'emploi des forces électriques; mais le nombre de ces cristallisations est encore assez borné, surtout pour les oxides anhydres; cela tient aux procédés mêmes dont on a fait usage.

J'ai eu l'idée de prendre pour dissolvant des oxides le peroxide de potassium, qui, en raison de son degré d'oxigénation, ne doit pas posséder la faculté de former avec eux des combinaisons aussi stables que la potasse, qui est une base plus énergique.

On sait que lorsqu'on chauffe de la potasse dans un creuset d'argent découvert, elle fond, perd une partie de son eau et prend à l'air, en échange, de l'oxigène pour se transformer en peroxide de potassium. Quand le creuset est refroidi, vient-on à jeter de l'eau sur le peroxide, il y a dégagement d'oxigène. Cela posé, si l'on met dans un semblable creuset un demi-gramme de deutoxide de cuivre, avec deux ou trois grammes de potasse à l'alcool, et que l'on porte la température, pendant quelques minutes, jusqu'au rouge naissant, le deutoxide s'y dissout complètement. La dissolution étant refroidie, si l'on traite la masse par l'eau, il y a dégagement de gaz oxigène pur, ce qui annonce qu'il s'est formé du peroxide de potassium, puis précipitation de flocons de

deutoxide de cuivre et de petits cristaux de même nature, dont plusieurs ont quelquefois un ou deux millimètres de longueur, lorsqu'une partie de la potasse a été transformée en peroxide de potassium, et que le refroidissement a été lent. Ces cristaux sont des tétraèdres réguliers d'un vif éclat métallique. Ils se forment à l'instant où commence le refroidissement, car il est possible de les distinguer dans la masse solide avant le lavage; ils ne renferment aucune trace de potasse et jouissent de toutes les propriétés propres au deutoxide de cuivre. Je dois ajouter que le succès de l'expérience dépend de la pureté de la potasse; car si l'on emploie de la potasse à la chaux, il y a à peine apparence de cristaux dans le précipité.

On peut se faire ici deux questions : la potasse forme-t-elle avec l'oxide de cuivre deux combinaisons, dont l'une est stable tant qu'elle n'a pas le contact de l'eau, et dont l'autre est détruite au-dessous d'une certaine température? Ou bien le peroxide de potassium qui se forme, comme l'annonce le dégagement d'oxigène, jouit-il de la propriété de dissoudre, à une certaine température, une portion de l'oxide de cuivre, tandis que l'autre se combine avec la potasse non décomposée? L'expérience suivante servira à fixer les idées à cet égard :

J'ai mis dans un tube de verre, fermé par un bout, un décigramme de deutoxide de cuivre avec quelques décigrammes de potasse; l'autre bout a été effilé à la lampe, puis fermé tout-à-fait quand une partie de l'eau a éte chassée. La température a été portée ensuite au rouge naissant. Après le refroidissement, la masse a été traitée par l'eau; il ne s'est précipité que des flocons d'oxide de cuivre sans cristaux; ainsi cet oxide a été

dissous comme à l'ordinaire par la potasse. Comme il n'y a pas eu formation de peroxide de potassium, cette expérience prouve que la présence de ce corps, dans le creuset d'argent, a été une cause déterminante pour la cristallisation du deutoxide de cuivre. Ce qui tend encore à justifier cette manière de voir, c'est la nécessité pour réussir d'employer de la potasse très pure; car s'il se formait deux combinaisons d'oxide de cuivre, avec la potasse, pourquoi ne les obtiendrait-on pas également en opérant avec de la potasse à la chaux? On peut objecter que la potasse n'ayant pas une grande affinité pour le deutoxide de cuivre, le peroxide de potassium doit en avoir encore moins; à cela je réponds que la combinaison que ce dernier forme est moins stable que l'autre, puisqu'elle est détruite au-dessous d'une certaine température.

La formation des cristaux de deutoxide de cuivre s'opère toutes les fois que le creuset est resté assez longtemps au feu pour qu'il y ait production de peroxide de potassium; mais si on l'y maintient, à la température rouge, pendant quelque temps, tout le deutoxide se change en protoxide; les cristaux ont une couleur rouge de brique et sont beaucoup plus petits que ceux de deutoxide. Il est difficile de reconnaître, dans cette transformation, si ce deutoxide a cédé une portion de son oxigène au protoxide de potassium pour le faire passer à l'état de peroxide, ou bien si cet oxigène s'est dégagé par suite de l'affinité du protoxide de cuivre pour la potasse ou le peroxide de potassium. La même difficulté existe ici comme pour le deutoxide.

Le protoxide de plomb, subtitué au deutoxide de cuivre, donne des lames carrées et même des petits cubes

de protoxide, quand on laisse le creuset exposé peu de temps à l'action de la chaleur ; mais si cette action est continuée pendant quelque temps, le protoxide passe à l'état de peroxide, qui cristallise en lames hexagonales d'une couleur puce avec des reflets jaunâtres.

Le phosphate et le sulfate de plomb traités de la même manière sont entièrement décomposés par la potasse ; suivant la durée de l'expérience et le degré de chaleur, on obtient des cristaux de protoxide ou de deutoxide.

La litharge donne bien des lames cristallines par la fusion, mais je ne sache pas que l'on ait observé des cristaux comme ceux dont je viens de parler.

M. Chevreul avait déjà observé qu'en chauffant dans un creuset de platine de la potasse et du verre contenant de l'oxide de plomb, ce dernier se convertissait en plomb métallique qui s'alliait au platine, et en peroxide de plomb, qui restait sous forme de grains cristallins, quand on dissolvait la masse dans l'eau. Ce résultat rentre dans les faits généraux que je viens d'exposer ; il est donc inutile d'en dire davantage à cet égard.

L'oxide de cobalt a été obtenu par la même méthode en lames carrées, qui paraissent dépendre du même système cristallin que les cristaux de deutoxide avec lesquels ils sont isomorphes. L'oxide de zinc se présente sous la forme d'aiguilles cristallines d'une couleur jaune sale.

Jusqu'ici je n'ai rien pu obtenir avec l'oxide de nikel, qui a cependant de grands rapports avec le précédent.

Le peroxide de fer, qui se dissout très bien, à l'aide de la chaleur, dans celui de potassium, ne s'en sépare pas par le lavage en petits cristaux, mais bien en flocons rouges avec un dégagement rapide de gaz oxigène pur.

Les oxides de manganèse, et tous ceux qui forment des sels avec la potasse, n'ont pu être obtenus cristallisés par la méthode précédente.

Je crois que le procédé que je viens d'exposer pourra servir à faire cristalliser d'autres corps.

Paris, 6 juillet 1832.

Occupé constamment des décompositions spontanées et des combinaisons qui en résultent, je rassemble tous les faits qui peuvent éclairer sur les causes probables de leur production. Les sciences physiques et chimiques sont assez avancées maintenant pour que l'on puisse espérer de se livrer avec quelque succès à ce genre de recherches.

Je prends la liberté de présenter aujourd'hui à l'Académie un certain nombre de pièces relatives à ce genre de phénomènes, lesquelles viennent à l'appui des idées que j'ai émises sur la décomposition d'un certain nombre de corps par cémentation sans qu'ils changent de forme, et sur la cristallisation de quelques produits naturels par le moyen des forces électriques. Ces pièces sont :

1° Trois médailles romaines entièrement changées en protoxide de cuivre sans que la matière première ait été dissoute par un agent quelconque, puisque leurs formes et une partie de leurs empreintes sont conservées. L'étain ou le métal combiné avec le cuivre a dû être porté du dedans au dehors par l'effet de la cémentation quand l'oxidation a commencé.

2° Une lampe antique en bronze recouverte d'une croûte de carbonate de cuivre, sous laquelle se trouvent de jolis cristaux de protoxide de cuivre, appartenant

aux variétés cubiques et cubo-octaédriques ; ces cristaux sont remarquables par leur grosseur et leur éclat.

3° Plusieurs médailles antiques décomposées presque entièrement et recouvertes de petits cristaux de carbonate de cuivre vert et bleu. Le bronze se recouvre avec le temps de carbonate vert, que les antiquaires appellent patine ; mais je ne sache pas que l'on ait observé encore des cristaux de ces carbonates dont les formes sont visibles à la vue simple, et déterminables au microscope. Les cristaux verts sont des prismes rhomboïdaux droits, terminés par des sommets dièdres, comme ceux de la même substance qui se trouvent dans certaines mines de cuivre.

ANALYSE *de l'Eau du Rio Vinagre ;*

PAR M. BOUSSINGAULT.

Un phénomène qui mérite d'attirer l'attention des voyageurs qui visitent Popayan, est le Rio de Pasambiò, dont les eaux sont acides, et que pour cette raison les habitans de la Cordillière appellent *Rio Vinagre*, la rivière du vinaigre.

Le Rio Vinagre prend naissance près des bouches du volcan de Puracé, à une élévation d'environ 4300 mètres. Jusqu'au village de Puracé le torrent a un cours souterrain, et c'est seulement à la Chorrera de San Antonio qu'on peut approcher aisément du Rio Vinagre.

La Chorrera de San Antonio présente une admirable cascade se précipitant d'une hauteur de plus de 300 pieds au milieu d'un vaste amphithéâtre taillé dans le trachyte. Deux ou trois milles plus bas que la Chorrera,

le Pasambiò, après avoir reçu le torrent de Anambiò, se jette dans le Cauca.

Du village de Puracé on parvient sans beaucoup de difficulté au bas de la Chorrera ; mais il est pénible d'y rester à cause d'une pluie continue d'eau acidulée qui occasionne dans les yeux un picotement insupportable. Un peu plus bas que la cascade, j'ai trouvé que le Rio Pasambiò avait 72 pieds de large sur une profondeur moyenne de 4 pouces ; la vitesse de son cours était de 3 pieds par seconde.

L'eau du Rio Vinagre est d'une limpidité parfaite ; sa densité est de 1,0015 ; elle possède une saveur acide très prononcée mêlée d'une astringence qui dénote un sel alumineux ; elle rougit très fortement la teinture de tournesol, même après avoir subi une ébullition prolongée ; mise sur de la limaille de zinc, elle occasionne un dégagement sensible de gaz hydrogène. Les réactifs indiquent dans cette eau les acides sulfurique et hydrochlorique, de la chaux, de l'alumine, et des traces de fer et de magnésie.

Je rapporterai ici les résultats quantitatifs que j'ai obtenus dans une analyse faite à Puracé en avril 1831.

422 grammes d'eau du Rio Vinagre ont donné par le nitrate d'argent $2^{gr},01$ de chlorure, équivalant à $0^{gr},384$ d'acide hydrochlorique.

422 grammes d'eau traitée par le chlorure de barium ont produit $1^{gr},35$ de sulfate de baryte contenant $0^{gr},464$ d'acide sulfurique. On a réduit par l'évaporation 422 grammes d'eau du Vinagre ; de l'ammoniaque caustique versée dans cette eau a fait naître un précipité d'alumine qui a pesé $0^{gr},17$; cette alumine contenait des traces de fer et de magnésie. Dans la liqueur privée d'alumine

l'oxalate d'ammoniaque a précipité la chaux ; l'oxalate de chaux transformé en carbonate a pesé 0^{gr},10 renfermant 0^{gr},056 de chaux. Le liquide ne contenant alors ni chaux ni alumine, a été évaporé, et après l'expulsion des sels ammoniacaux il est resté un résidu de sels alcalins à base de soude. Ces sels ont été changés en sulfate ; le sulfate de soude a d'abord pesé 0^{gr},13 ; mais en le dissolvant dans l'eau, il a abandonné 0^{gr},01 de silice ; son poids se réduit par conséquent à 0^{gr},12 représentant 0,05 de soude.

L'eau du Rio Vinagre contient, d'après cette analyse :

Acide sulfurique	0,00110
Acide hydrochlorique	0,00091
Alumine..................	0,00040
Chaux....................	0,00013
Soude....................	0,00012
Silice	0,00023
Oxide de fer, magnésie....	Traces.

Si l'on admet que l'alumine et la chaux se trouvent unies à l'acide sulfurique, on pourrait représenter la composition du Rio Vinagre ainsi qu'il suit :

Sulfate d'alumine........	0,00131
Sulfate de chaux	0,00031
Chlorure de sodium.......	0,00022
Silice...................	0,00023
Acide hydrochlorique	0,00081

Mais ce n'est là qu'une supposition ; il est même probable que c'est plutôt à l'acide sulfurique qu'à l'acide hydrochlorique que l'eau du Pasambiò doit son acidité ; car il m'a été impossible de découvrir de l'acide hydrochlorique libre dans les produits du volcan de Puracé. Dans le cratère du volcan de Pasto j'ai découvert une

grande quantité d'un sulfate acide d'alumine qui communique à l'eau une saveur acide et astringente; l'analyse de ce sulfate que je me propose de faire incessamment, jettera sans doute quelque jour sur la composition des sels contenus dans l'eau du Rio Vinagre, et sur la nature de l'acide qui s'y trouve à l'état libre.

A M. Gay-Lussac, membre de l'Institut, etc.

Monsieur,

Le dernier numéro des *Annales de Chimie*, qui vient de paraître (juin 1832), renferme une lettre qui vous a été adressée par M. Robiquet, relativement au principe colorant de la garance. Comme dans sa lettre ce chimiste se plaint du jugement que M. Gaultier de Claubry et moi avons porté sur l'*alizarine*, je prends la liberté, Monsieur, de vous prier de vouloir bien aussi entendre notre justification, et lui accorder une place dans vos *Annales*.

M. Robiquet aurait pu éviter les courtes explications dans lesquelles je vais être obligé d'entrer, s'il se fût souvenu de celles que je lui avais personnellement données à ce sujet il y a quelques mois.

A l'époque où nous déposâmes à l'Institut notre travail sur la garance (23 octobre 1826), MM. Robiquet et Colin n'avaient publié qu'un article sur cette matière (*Journal de Pharmacie*, 1826); où ils ne reconnaissaient dans la racine de garance d'autre principe colorant que l'alizarine. Dans le cours de nos expériences sur le même travail, nous donnâmes naturellement le nom d'alizarine au premier produit cristallin que nous obtînmes en calcinant nos matières colorantes, extraites

par les procédés que nous avons publiés; mais il ne nous donna pas en teinture les nuances et la solidité que l'on obtient avec la racine de garance. Comme ces Messieurs ont décrit postérieurement une seconde substance cristalline (la *purpurine*), obtenue aussi par la sublimation, et ne se comportant pas en teinture de la même manière, il se peut que ce soit sur celle-là que nous nous soyons prononcés en lui donnant le nom d'*alizarine*. Au surplus, comme je suis très peu convaincu de la préexistence de l'une et l'autre de ces matières dans la racine de garance, je ne discuterai point avec M. Robiquet les avantages que l'on peut accorder à *son alizarine*. Je me borne à vous présenter, Monsieur, une substance extraite de la racine de garance, que je crois être son principe essentiellement colorant. Si vous daignez vous donner la peine de l'essayer sur une toile de coton mordancée, vous vous convaincrez, Monsieur, que, comme la racine, elle donne, en teignant à une température de 40 à 50 degrés, toutes les dégradations du rouge, avec les mordans alumineux, ainsi que les couleurs produites par les mordans ferrugineux, etc. Quant à la pureté des nuances, elles laissent peu à désirer.

J. Persoz.

Traité pratique d'Analyse chimique, suivi de Tables, servant dans les analyses à calculer la quantité d'une substance d'après celle qui a été trouvée d'une autre substance; par H. Rose; traduit de l'allemand sur la seconde édition par A. J. L. Jourdan, membre de l'Académie royale de Médecine; 2 forts volumes in-8°, avec 2 planches. Prix : 16 fr. A Paris, chez J.-B. Baillière, libraire, rue de l'École-de-Médecine, n° 13 bis.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	MIDI. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	3 HEURES DU SOIR. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	9 HEURES DU SOIR. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	THERMOMÈTRE. maxim.	minim.	ÉTAT DU CIEL à midi.	VENTS à midi.
1	750,27	+18,5	84	749,87	+22,7	72	748,98	+20,0	81	752,15	+13,7	94	+22,7	+13,7	Nuageux.	S. S. O.
2	757,12	+18,5	85	757,87	+20,5	82	758,04	+22,0	70	759,68	+13,8	92	+22,0	+11,8	Nuageux.	S. O.
3	761,80	+17,7	82	761,40	+19,7	70	760,86	+20,0	67	762,37	+15,5	82	+20,0	+10,5	Nuageux.	O. N. O.
4	762,60	+16,1	79	761,85	+18,8	68	760,33	+19,0	64	759,10	+14,5	78	+18,8	+10,0	Nuageux.	N. E.
5	757,45	+16,2	80	756,68	+19,5	62	755,52	+20,0	62	755,65	+15,2	80	+20,0	+10,0	Nuages à l'horizon.	N. E.
6	754,12	+16,3	81	753,16	+21,8	71	751,94	+22,5	70	751,28	+17,5	80	+22,5	+11,3	Nuageux.	N. E.
7	753,52	+19,7	80	753,45	+24,5	75	753,25	+20,2	91	756,60	+15,6	98	+24,5	+13,7	Nuageux.	S.
8	758,90	+18,5	92	759,00	+20,5	85	758,60	+21,0	81	758,93	+15,8	92	+21,0	+15,0	Couvert.	S. O.
9	759,08	+17,0	92	758,70	+18,0	86	757,97	+20,2	74	757,62	+14,2	92	+20,2	+13,2	Couvert.	O.
10	755,45	+18,8	88	754,54	+21,5	70	754,16	+20,3	70	755,86	+13,8	99	+21,5	+12,3	Très-nuageux.	S. O.
11	760,25	+16,7	80	760,63	+17,7	75	761,57	+18,0	70	764,15	+15,2	89	+18,0	+10,2	Nuageux.	O.
12	766,34	+15,3	80	766,13	+19,1	66	765,44	+19,6	61	765,16	+12,8	84	+20,0	+ 9,3	Très-nuageux.	S. O.
13	762,45	+15,7	84	760,76	+19,1	68	758,88	+19,4	65	757,35	+13,7	95	+20,0	+ 8,0	Petits nuages.	S.
14	756,20	+17,0	78	756,06	+17,3	70	755,80	+17,8	62	755,40	+13,8	80	+17,8	+11,8	Nuageux.	O. N. O.
15	754,98	+16,0	84	755,34	+16,2	75	756,64	+15,5	70	759,97	+12,2	88	+17,0	+11,7	Nuageux.	N. O.
16	764,36	+15,0	88	764,45	+18,3	67	763,62	+18,5	65	765,44	+14,3	88	+19,1	+ 8,3	Très-nuageux.	N. O.
17	765,83	+18,5	76	765,38	+21,0	66	764,02	+19,7	61	762,86	+13,5	82	+21,0	+13,2	Nuageux.	N. O.
18	758,83	+15,3	82	757,76	+19,0	71	756,54	+19,1	69	758,00	+15,2	85	+19,1	+ 8,2	Beau.	S. O.
19	762,92	+13,5	75	763,37	+15,2	61	763,75	+15,7	60	766,77	+11,2	80	+15,7	+11,2	Nuageux.	N.
20	769,84	+12,0	84	769,50	+15,3	70	769,20	+16,3	64	769,26	+12,0	95	+16,3	+ 7,5	Beau.	N. E.
21	769,80	+13,2	85	769,12	+17,7	86	768,42	+18,2	70	768,37	+15,0	80	+18,2	+ 7,2	Nuageux.	N. E.
22	767,46	+14,8	82	766,48	+18,4	63	765,18	+19,5	53	765,40	+14,0	80	+19,5	+10,8	Beau.	E.
23	765,84	+14,7	68	765,37	+18,0	61	764,90	+18,2	60	865,50	+13,2	85	+18,2	+ 9,2	Beau.	E.
24	767,30	+16,5	90	766,70	+20,4	71	766,04	+22,0	58	766,80	+16,0	88	+22,0	+ 8,8	Beau.	N. E.
25	767,40	+15,7	88	766,94	+21,0	72	766,03	+22,7	76	765,96	+15,0	88	+22,7	+ 9,6	Beau.	N. E.
26	765,23	+16,3	88	763,86	+21,3	68	762,40	+21,8	60	762,20	+15,1	80	+21,8	+10,0	Beau.	N. E. très faib.
27	761,78	+16,2	86	760,77	+21,5	65	759,82	+21,7	61	759,43	+14,5	80	+21,7	+10,0	Beau.	N. E.
28	758,67	+15,5	83	758,50	+21,5	68	757,70	+22,8	56	758,47	+17,8	78	+22,8	+ 8,8	Nuageux.	E. S. E.
29	758,00	+17,2	88	757,00	+22,5	66	755,73	+24,2	50	755,90	+16,0	65	+24,2	+10,5	Beau	E.
30	756,12	+18,5	91	759,12	+22,0	74	758,58	+22,0	63	759,75	+15,8	81	+22,0	+15,0	Nuageux.	S. S. O.
1	757,03	+17,7	84	756,65	+20,8	74	755,96	+20,5	73	756,92	+15,0	89	+21,3	+12,2	Moyennes du 1 au 10.	Pluie en cent.
2	762,20	+15,6	81	761,94	+17,8	69	761,55	+18,0	65	762,44	+13,4	85	+18,4	+ 9,9	Moyennes du 11 au 20.	Cour. 2,400
3	764,06	+15,9	85	763,39	+20,4	69	762,48	+21,3	61	762,78	+15,2	81	+21,3	+10,0	Moyennes du 21 au 30	Terrasse, 2,122
	761,10	+16,4	84	760,66	+19,7	71	760,00	+19,9	66	760,71	+14,5	85	+20,3	+10,7	Moyennes du mois.	+ 15,5.

Mémoire *sur les Iodures de Platine et les Composés doubles qu'ils peuvent former avec les Iodures basiques, l'Acide hydriodique et l'Hydriodate d'ammoniaque;*

Par M. Lassaigne.

Les combinaisons du platine avec l'iode n'avaient pas encore été obtenues ni étudiées, lorsque j'annonçai en 1829, dans le numéro de juillet du *Journal de Chimie médicale et de Pharmacie*, qu'on pouvait préparer un iodure de platine à proportions définies en faisant agir la solution d'iodure de potassium sur celle de bi-chlorure de platine. L'analyse que je tentai de cet iodure, alors inconnu des chimistes, me fit bientôt reconnaître que sa composition correspondait à peu de chose près à quatre atomes d'iode pour un atome de platine.

A l'époque où je publiai une note sur ce sujet, je déclarai l'intention où j'étais d'essayer à transformer cet iodure en un composé moins ioduré correspondant au protochlorure de platine, les essais que j'avais alors tentés ne m'ayant donné que des résultats négatifs.

En terminant la note dont il s'agit, je faisais remarquer avec raison que la vive couleur rouge qui se manifestait par suite de la réaction de l'iodure de potassium sur le bi-chlorure de platine, pouvait servir à accuser $\frac{1}{40000}$ de platine à cet état de combinaison. J'ai depuis constaté par des expériences qui seront incessamment publiées, que cette proportion pouvait être de moitié

plus petite, c'est-à-dire $\frac{1}{80000}$, et que l'iodure de potassium en décelait encore la présence au bout de quelque temps.

L'observation que j'avais faite en était restée à ce point, lorsqu'en parcourant dernièrement le *Traité de Chimie* de M. Berzelius, t. IV, p. 443, je remarquai que ce savant chimiste, à l'article *Iodure de platine*, ne rapportait que ce que j'avais annoncé moi-même sur ce composé binaire. Je sentis dès-lors tout ce qu'il restait à faire pour compléter l'histoire de ce composé et l'étude de ses propriétés, et c'est pour remplir cette lacune que j'essayai de vérifier si l'iode, comme le chlore, était susceptible de produire plus d'une combinaison avec le platine, et d'un autre côté, si ces composés avaient plus ou moins d'analogie, par leurs rapports chimiques, avec les chlorures du même métal.

Pensant que les résultats des nouvelles recherches que je viens d'entreprendre pouvaient offrir de l'intérêt aux chimistes, et qu'ils ajouteraient quelques faits nouveaux à l'histoire de ce corps métallique, j'ai osé prendre la liberté de les communiquer à l'Académie des Sciences.

§ Ier.

Bien que le platine puisse s'unir en deux proportions définies avec l'iode, et donner naissance à deux composés correspondant exactement aux deux chlorures de platine, l'affinité de l'iode pour le platine paraît si faible, qu'on ne peut parvenir qu'avec difficulté à combiner ces deux corps en les mettant en présence; encore cette combinaison ne peut-elle s'effectuer que dans certaines circonstances.

J'ai tenté inutilement de faire agir sous l'eau, dans un flacon bouché à l'émeri, de l'iode pulvérisé avec de la mousse de platine également divisée; ni à la température ordinaire, ni à la température de l'ébullition de l'eau en tenant le vase plongé dans ce liquide bouillant pendant cinq à six heures, et l'agitant de temps en temps, je n'ai pu déterminer l'union de ces deux corps. Au bout de ce temps, on apercevait distinctement l'iode et le platine disposés l'un sur l'autre en raison de leur densité respective; l'eau qui surnageait sur le mélange était colorée en jaune un peu orangé et ne tenait en solution qu'une petite quantité d'iode. En versant de l'alcool à 36° sur la matière qui occupait le fond du flacon, on dissolvait tout l'iode, et la mousse de platine divisée apparaissait avec sa couleur gris-cendré.

Je n'ai pas été plus heureux dans les tentatives que j'ai faites en traitant dans un ballon la mousse de platine, réduite en poudre fine, par un mélange d'acide hydriodique étendu d'eau et d'acide nitrique faible dans les proportions de quatre parties du premier sur une partie du second : la décomposition de ces deux acides s'est bien opérée, à l'aide d'une douce chaleur, avec dégagement de vapeurs d'iode et d'acide nitreux; mais bien que l'iode dût être dans un grand état de division au moment où il a été séparé de l'hydrogène avec lequel il était combiné, il n'a pu s'unir au platine, qui est resté intact au fond du ballon avec tous les caractères physiques qu'il possédait avant la réaction des deux acides.

J'ai observé que par l'action seule du calorique on pouvait avec quelques précautions combiner le platine à une certaine quantité d'iode; mais comme il est diffi-

cile de régler la chaleur, et que des portions de métal échappent à l'action de l'iode qui se volatilise avec tant de facilité, on n'obtient jamais qu'un iodure imparfait et mêlé à plus ou moins de platine, comme je l'ai reconnu.

La saturation directe du platine par l'iode étant donc presque impossible à effectuer, même par ce dernier procédé, comme le démontrent les expériences que j'ai rapportées ci-dessus, j'ai dû, en conséquence, recourir au premier moyen à l'aide duquel je m'étais d'abord procuré cette combinaison dans un grand état de pureté, c'est-à-dire à la former par double décomposition du bichlorure de platine et de l'iodure de potassium, pour m'assurer ensuite si on pouvait par quelques moyens la transformer en un composé moins ioduré.

Une portion d'iodure de platine ayant été ainsi préparée, j'ai essayé si, comme le deuto-chlorure de platine, cet iodure ne serait point décomposé à une douce chaleur et passerait à l'état de proto-iodure; mais quelque long qu'ait été le temps pendant lequel j'ai chauffé cet iodure dans une capsule de porcelaine, je n'ai pu le convertir en un iodure correspondant au proto-chlorure, comme me l'a prouvé l'analyse que j'en ai faite à différentes époques de la calcination : le produit de cette opération m'a toujours paru être un mélange de platine divisé et d'iodure non décomposé. Les différens essais que j'ai entrepris en traitant directement l'iodure de platine en question par l'acide sulfureux dans le but d'enlever une portion d'iode, ou en le mettant en contact avec la solution de certains proto-iodures métalliques, n'ont pas été plus couronnés de succès. Dans cet

état de choses, réfléchissant à la manière dont je pouvais obtenir l'iodure correspondant au bi-chlorure de platine, il me vint à l'idée de faire agir l'iodure de potassium sur le proto-chlorure de platine; mais comme ce dernier composé est assez difficile à obtenir pur, ce n'est qu'avec certains soins que j'ai pu arriver à la préparation d'un iodure correspondant au proto-chlorure de platine.

§ II.

Préparation du proto-iodure de platine.

Après m'être procuré du per-chlorure de platine en évaporant à siccité une dissolution de platine dans l'eau régale, j'ai pulvérisé la masse et je l'ai chauffée, à une douce chaleur, dans une capsule de porcelaine, en remuant continuellement jusqu'à ce qu'il ne se dégageât plus de chlore; le proto-chlorure de platine ainsi obtenu avait une couleur d'un vert-jaunâtre. Afin d'enlever les dernières portions de bi-chlorure que je supposais exister encore dans ce composé, je l'ai mis en contact à une douce chaleur avec de l'alcool à 38° : ce liquide s'est en effet coloré en jaune-orangé en dissolvant une certaine quantité de bi-chlorure que j'ai enlevée par des lavages alcooliques faits à différentes reprises. Le proto-chlorure que j'ai ainsi purifié a été traité par une solution un peu concentrée d'iodure de potassium; à froid il n'y a eu aucune action entre ces deux composés, mais en chauffant le mélange pendant un quart d'heure, la décomposition s'est peu à peu opérée, et il s'est précipité une poudre noirâtre, pesante, que j'ai recueillie. Cette pou-

dre, lavée et séchée à une douce chaleur, était composée d'iode et de platine seulement, comme me l'a prouvé l'analyse que j'en ai faite, et je n'ai point tardé à reconnaître que cet iodure particulier renfermait exactement la moitié de l'iode qui existe dans l'iodure que j'avais préparé pour la première fois en 1829, en traitant le bi-chlorure de platine par l'iodure de potassium.

1° *Propriétés du proto-iodure de platine. — Son analyse.*

Cet iodure se présente sous la forme d'une poudre noire, très divisée, qui s'attache et adhère aux doigts comme du charbon; il n'a point d'odeur ni de saveur. L'eau, à aucune température, n'a point d'action sur lui; il en est de même de l'alcool; il est inaltérable à l'air. Exposé à l'action du calorique, il se décompose et se réduit en ses élémens, c'est-à-dire en vapeurs d'iode qui se condensent sur les parois du vase où la calcination s'opère, et en platine qui reste au fond sous forme d'une masse grise spongieuse. Sa décomposition par le calorique a lieu bien au-dessous de la chaleur rouge, comme je l'ai remarqué; on peut le chauffer jusqu'à + 250° c. sans qu'il s'altère; ce n'est qu'à une température voisine de l'ébullition du mercure qu'il commence à laisser dégager des vapeurs d'iode.

Les acides nitrique, sulfurique et hydrochlorique concentrés n'ont point d'action sur lui ni à froid ni à chaud; les solutions de potasse et de soude caustiques le décomposent peu à peu en le transformant en protoxide de platine dont une partie se précipite sous forme de

poudre noire, et l'autre reste en solution dans l'excès d'alcali avec l'iodure basique formé dans cette circonstance. L'ammoniaque mise en digestion sur cet iodure se transforme aussi peu à peu, et à la température ordinaire, en matière verte-jaunâtre sombre. Cette matière, après avoir été lavée et séchée, se décompose alors au feu en fournissant d'abord de l'ammoniaque, des vapeurs violettes d'iode, de l'hydriodate ioduré d'ammoniaque et de platine pour résidu. J'ai reconnu que c'était un composé, sans doute à proportions déterminées, de protoxide de platine, d'iodure de platine et d'ammoniaque (oxi-iodure ammoniacal de platine). L'eau au milieu de laquelle s'est produit cet oxi-iodure tient en solution de l'hydriodate d'ammoniaque, dont la formation est due évidemment à une portion d'eau qui s'est décomposée lorsqu'on a fait agir l'ammoniaque sur le proto-iodure de platine.

Deux expériences ont été faites sur cet iodure pour connaître dans quels rapports ses élémens étaient combinés. Voici les résultats que j'ai obtenus :

Première expérience : 0gr,750 de proto-iodure bien sec, décomposés par la chaleur, ont donné 0gr,3285 de platine, ce qui fait 43,8 pour 100.

Seconde expérience : 0gr,620 du même iodure ont laissé 0gr,2334, ou 44,1 de platine pour 100.

La moyenne de ces deux expériences donne donc 43,95 de platine pour 100 parties de cet iodure, d'où il suit qu'il est composé de :

Iode.......	56,05
Platine....	43,95
	100,00

Ces nombres fournis par l'expérience correspondent sensiblement à deux atomes d'iode pour un atome de métal :

			ou pour cent.
2 at. d'iode ...	=	1566,7	55,6
1 at. platine...	=	1233,2	44,4
		2799,9	100,0

D'après cela, la formule exprimant la composition de ce proto-iodure est $Pt\,I^2$.

2° *Action de l'iodure de potassium sur le proto-iodure de platine.*

Si l'on abandonne à la température ordinaire une certaine quantité de proto-iodure de platine dans une solution d'iodure de potassium faite dans les proportions d'une partie d'iodure de potassium contre six parties d'eau, au bout de 24 heures, et si surtout on a eu le soin d'agiter de temps en temps, la solution se trouve colorée, faiblement il est vrai, en jaune-orangé, et la plus grande partie de l'iodure est restée insoluble. En maintenant ce mélange à une température voisine de l'ébullition, dans un bain-marie, pendant plusieurs heures, la solution d'iodure devient un peu plus colorée; mais, comme dans la première expérience, la majeure partie du proto-iodure reste intacte au fond du vase. Il me paraît toutefois

que dans cette circonstance il y a formation d'un iodure double de platine et de potassium, qui est susceptible de cristalliser, par évaporation lente, en tables rectangulaires, d'une couleur jaune-citron pâle. Cet iodure double mêlé à une portion d'iodure de potassium libre, et qu'il est impossible de séparer par cristallisation ou par dissolution dans l'alcool, n'a pu, à cause de cela, être analysé; mais tout porte à croire qu'il doit être formé d'un même nombre d'atomes de ces deux iodures, si l'on en juge par l'analogie que ce composé doit avoir avec le *chloro-platinite de potassium*.

3° *Action de l'acide hydriodique sur le proto-iodure de platine.*

L'acide hydriodique liquide, d'une densité de 1,038, mis en contact à la température ordinaire avec le proto-iodure de platine, se décompose peu à peu en se transformant partiellement en bi-iodure qui se dissout dans l'acide et produit un composé rouge, et en platine métallique qui apparaît à la surface de la liqueur sous la forme d'une pellicule brillante d'un gris d'acier : sous ce rapport, l'acide hydriodique agirait sur ce proto-iodure de platine comme l'acide hydrochlorique sur le proto-chlorure de platine.

§ III.

Préparation du bi-iodure de platine.

Cet iodure, dont j'ai publié la préparation en 1829 en faisant connaître quelques-unes de ses propriétés,

s'obtient très facilement en ajoutant une solution d'iodure de potassium à une solution de bi-chlorure de platine étendue d'eau; au moment où ces liqueurs sont mélangées, il se manifeste une couleur rouge-orangé qui devient bientôt plus foncée et d'un rouge vineux sans qu'il se produise de précipitation; mais si l'on chauffe la liqueur elle se trouble, brunit, et il se dépose, lorsqu'elle est en ébullition, une poudre noire, floconneuse ou cristalline, suivant l'état de concentration des solutions. Pendant la précipitation de ce bi-iodure, il se dégage des vapeurs d'iode qui sont dues, comme je m'en suis assuré, à l'excès d'acide qui reste mêlé au bi-chlorure, et qui décompose une portion d'iodure de potassium en mettant de l'iode en liberté. Cette assertion me paraît d'autant plus fondée qu'avec une solution de bi-chlorure de platine, débarrassée autant que possible d'acide, il n'y a pas de dégagement de vapeurs d'iode lorsqu'on chauffe le mélange de l'iodure de potassium avec ce bi-chlorure; le bi-iodure de platine ainsi préparé est lavé soit par décantation, soit sur un filtre avec de l'eau bouillante, et sa dessication peut s'en faire, ou dans le vide à côté d'un vase rempli d'acide sulfurique concentré, ou plus simplement dans l'étuve à vapeur.

1° *Propriétés du bi-iodure de platine. — Son analyse.*

Cet iodure est, comme le proto-iodure, sous forme d'une poudre noire semblable à du charbon pulvérisé et tachant comme lui les mains; quelquefois il se présente avec un aspect cristallin assez semblable à du peroxide de manganèse pulvérisé. Il n'a point d'odeur ni de sa-

veur ; l'eau est sans action sur lui ; lorsqu'on le fait bouillir au milieu de ce liquide, il n'éprouve aucune espèce de décomposition, car on n'aperçoit aucun dégagement de vapeurs d'iode, quelque prolongée que soit l'ébullition de l'eau, fait qui est contradictoire à celui qu'a annoncé M. Berzelius dans son *Traité de Chimie* (t. IV, p. 443). Le calorique le décompose plus promptement que le proto-iodure du même métal, car à une température de + 131° centigrades, il commence à laisser dégager une portion de l'iode qu'il contient. L'alcool marquant 88° centésimaux, jouit de la propriété de le dissoudre par l'agitation, même à froid, et le colore en vert jaunâtre ; à chaud l'affinité étant plus grande, la coloration est plus prononcée. Cette solution alcoolique de bi-iodure de platine n'est point troublée par l'eau ; lorsqu'on l'évapore à siccité, elle laisse dans la capsule un enduit brunâtre, insoluble dans l'eau, et qui se comporte alors comme du proto-iodure de platine. L'iode broyé avec de l'eau tenant en suspension une portion de bi-iodure n'en opère point la solution ; la solution concentrée de chlore mise en contact à froid avec une petite portion de cet iodure le décompose peu à peu en donnant pour résultat du bi-chlorure de platine et de l'iode ou du perchlorure d'iode suivant la quantité de chlore employée. L'acide sulfurique à froid n'exerce aucune action sur lui ; mais à chaud, en transmettant à cet iodure le calorique dont il se trouve pénétré, il en fait dégager une portion d'iode.

2° *Analyse du bi-iodure de platine.*

L'analyse de ce bi-iodure a été faite comme celle du proto-iodure, c'est-à-dire en en décomposant une portion bien desséchée par son séjour dans le vide sec pendant 48 heures. Voici les résultats que j'ai obtenus dans deux expériences :

Première expérience.

Poids du bi-iodure employé........	1gr,040
Poids du platine retiré............	0 ,2927
Quantité de platine dans 100 parties	= 28 ,15

Deuxième expérience.

Poids du bi-iodure employé........	0gr,830
Poids de platine retiré.............	0 ,2327
Quantité de platine dans 100 parties.	28 ,04

La moyenne de platine pour 100 parties est donc de 28,09, d'où il suit que ce bi-iodure est composé de

Iode.......	71,91
Platine.....	28,09
	100,00

Ces nombres fournis par l'analyse correspondent, à très peu de chose près, à quatre atomes d'iode pour un atome de platine ; en effet :

		ou pour cent.
4 at. d'iode....	= 3133,4	71,76
1 at. platine...	= 1233,2	28,24
	4366,6	

La formule atomique représentant la composition de ce bi-iodure est $(Pt\,I^4)$.

§ IV.

Action des iodures basiques sur le bi-iodure de platine.

Le bi-iodure de platine se combine facilement aux iodures basiques, et produit des composés doubles, cristallisables à proportions déterminées. En abandonnant pendant quelque temps le bi-iodure de ce métal dans les solutions un peu concentrées des iodures à base de potassium, de sodium, de barium, de zinc, etc., et agitant de temps en temps pour favoriser la réaction, il y a dissolution d'une partie du bi-iodure de platine et production d'une quantité correspondante d'iodure double. Les seuls composés de ce genre que j'aie examinés particulièrement sont les iodures à base de potassium, de sodium et de barium. Pour les autres, je n'ai fait que constater la possibilité de les obtenir par les mêmes moyens.

1° *Bi-iodure de platine et de potassium.*

Ce composé préparé directement est d'une belle couleur rouge vineuse lorsqu'il est dissous dans l'eau; il cristallise par évaporation spontannée, à l'air libre, en petits parallélogrammes rectangulaires, surmontés parfois de pyramides à quatre faces. Sous cet état d'aggrégation il est d'une couleur noire foncée avec éclat métallique.

Le bi-iodure de platine et de potassium ainsi obtenu

est toujours mêlé à une portion d'iodure de potassium non combinée dont on le débarrasse aisément par un lavage à l'alcool à 36° ; il est inaltérable à l'air, soluble dans l'eau qu'il colore en beau rouge foncé, et insoluble ou du moins très-peu soluble dans l'alcool à 38°. L'acide sulfurique concentré n'a point d'action à froid sur ce double iodure, ce qui est d'autant plus remarquable qu'il agit vivement à la température ordinaire sur l'iodure de potassium lorsqu'il est libre. J'ai observé qu'il en était de même pour le chlorure de platine et de potassium qui n'est point altéré à froid par l'acide sulfurique.

L'iodure double de platine et de potassium est composé, d'après l'analyse que nous en avons faite, de :

Bi-iodure de platine..	68,01
Iodure de potassium..	31,99
	100,00

ou de

1 at. bi-iodure de platine...	= 4366,6
1 at. iodure de potassium...	= 2054,6
	6421,2

La formule qui représente sa composition est donc la suivante ($Pt\ I^4 + KI^2$).

Ce composé n'est point sans doute le seul que le bi-iodure de platine puisse former avec l'iodure de potassium : je suis assez disposé à penser qu'il s'en produit un dans lequel il y a deux atomes d'iodure de potassium contre un atome de bi-iodure de platine; mais comme il ne peut exister qu'en solution dans l'eau, il se décom-

pose en cristallisant. C'est ainsi que je crois m'expliquer la cause de la présence d'une certaine quantité d'iodure de potassium libre mêlé à l'iodure double de platine, bien qu'on ait employé un grand excès de bi-iodure de platine pour le préparer.

2° *Bi-iodure de platine et de sodium.*

Cet iodure, obtenu de la même manière que le précédent, cristallise dans un air sec en aiguilles déliées, prismatiques et striées, d'une couleur noir-plombé; il est déliquescent, très soluble dans l'eau et l'alcool qu'il colore en rouge de vin foncé. Comme il est impossible de le débarrasser de la portion d'iodure de sodium libre qu'il renferme, je n'ai pas cru devoir en faire l'analyse, mais tout porte à faire présumer que sa composition est analogue à celle du précédent, et que sa formule atomique doit être ($Pt\,I^4 + NI^2$).

3° *Bi-iodure de platine et de barium.*

Cet iodure présente à peu près les mêmes propriétés physiques que l'iodure à base de sodium; il est comme lui déliquescent, mais à un degré plus faible.

4° *Bi-iodure de platine et de zinc.*

Ce composé, préparé directememt en saturant à froid la solution d'iodure de zinc avec du bi-iodure de platine, est très difficile à obtenir cristallisé régulièrement; il se présente en une masse sirupeuse rougeâtre au milieu de laquelle se forment des cristaux confus. Il est très solu-

ble dans l'eau et attire fortement l'eau de l'atmosphère; sa saveur est fortement styptique comme celle des préparations de zinc.

5° *Hydriodate d'ammoniaque et de platine.*

Ce sel double analogue à l'hydrochlorate d'ammoniaque et de platine se prépare en faisant digérer à froid ou à une douce chaleur, du bi-iodure de platine dans une solution d'hydriodate d'ammoniaque; la liqueur rouge qu'on obtient au bout de quelque temps, évaporée avec précaution, laisse déposer des petites lames carrées, noirâtres, avec reflet métallique, et qui ne sont autre chose que ce composé particulier.

Ce sel est inaltérable à l'air, insoluble dans l'alcool, un peu soluble dans l'eau qu'il colore aussitôt en beau rouge de vin; il ne renferme point d'eau de cristallisation; chauffé dans une petite cornue, il donne pour produits du gaz ammoniac, de l'azote, de la vapeur d'iode, de l'hydriodate ioduré d'ammoniaque, et laisse du platine sous forme de mousse. 100 parties de ce sel fournissent 23 parties de platine.

L'analyse qui a été faite de ce sel m'a démontré qu'il était formé d'un atome d'hydriodate d'ammoniaque et d'un atome de bi-iodure de platine, ou pour 100 parties de :

Bi-iodure de platine.......	82,99
Hydriodate d'ammoniaque.	17,01
	100,00

Sa formule est donc ($Pt\,I^4 + IH + NH^3$).

6° *Hydriodate de bi-iodure de platine.*

Ce composé particulier, remarquable par ses caractères, se forme en faisant digérer à froid le bi-iodure de platine dans une solution étendue d'acide hydriodique. Cet acide se colore peu à peu en beau rouge en se saturant de bi-iodure, et produit un composé double qu'on peut obtenir cristallisé régulièrement par évaporation de sa solution sous une cloche en partie remplie de morceaux de chaux vive : il se présente alors en petites aiguilles noirâtres, disposées obliquement, à plusieurs axes, et un peu analogues à des feuilles de fougère; il est inodore, sa saveur est acerbe et un peu styptique, mais nullement acide; à l'air, les cristaux s'humectent un peu et prennent une teinte rouge lie de vin; l'eau le dissout très facilement. Il ne se décompose que très lentement dans le vide et peut supporter des évaporations successives par le feu sans s'altérer; à une température plus élevée, il se décompose en donnant de l'acide hydriodique ioduré et des vapeurs d'iode, et laissant du platine en poudre et qui conserve la forme qu'avaient les cristaux avant la calcination.

Ce composé, analogue par sa formation à l'hydriodate de bi-iodure de mercure, étudié et caractérisé par M. Boullay fils, paraît formé, d'après l'analyse que j'en ai faite à deux reprises différentes, et dont la moyenne m'a servi à calculer la composion suivante, de

Acide hydriodique.....	26,6
Bi-iodure de platine....	73,4
	100,0

Ces nombres correspondent sensiblement à deux atomes d'acide hydriodique pour un atome de bi-iodure de platine; sa formule est donc ($I^2\ H^2 + Pt\ I^4$).

Cet hydriodate d'iodure de platine, mis en contact avec les oxides alcalins, est décomposé et transformé en iodure double.

Mémoire *sur les Phénomènes que présente un arc métallique plongeant par des surfaces inégales à ses extrémités dans deux portions séparées d'un même fluide lorsqu'il sert à conduire l'électricité de l'une à l'autre;*

Par le professeur Étienne Marianini.

(Lu à l'Athénée de Trévise.)

Dans une note du Mémoire *sur l'analogie entre la propagation de la lumière et celle de l'électricité* publié en 1829 dans les *Annales de Chimie et de Physique*, par MM. Gay-Lussac et Arago (1), j'ai décrit l'expérience suivante :

Prenez une feuille métallique de 18 ou 20 centimètres carrés de surface terminée d'un côté par un petit appendice, plongez la feuille dans un verre d'eau et l'appendice dans un autre. Placez une plaque de zinc dans le verre où l'appendice est plongé, et une plaque de cuivre dans l'autre verre; joignez ensuite, par le fil du galva-

---

(1) Tome XLII, page 131.

nomètre, la plaque de zinc à celle de cuivre, et vous aurez une déviation peu sensible. Mais, si on renverse le courant, l'effet sera beaucoup plus grand.

J'ai regardé le résultat de cette expérience comme un de ces phénomènes qui s'expliquent beaucoup plus aisément par l'hypothèse de Franklin que par celle des deux fluides ; car, lorsque la plaque de zinc se trouve dans le verre où l'appendice est plongé, le fluide vitreux passe plus difficilement ; mais on facilite en même temps le passage au fluide résineux. Et lorsqu'on met le cuivre à la place du zinc, et *vice versâ*, on rend difficile le passage de l'électricité résineuse, et facile le passage de l'autre. On ne voit donc pas pourquoi les effets doivent être différens. Mais, en adoptant l'hypothèse d'un seul fluide, on comprend pourquoi le fluide électrique qui, dans le premier cas, se propage à travers le liquide, trouve un passage plus difficile que dans le second.

M. le professeur Auguste de La Rive a donné une explication de ce phénomène tout-à-fait différente de la mienne. Voici ses paroles :

« Quant à l'expérience nouvelle que cite M. Marianini, nous ferons remarquer qu'elle s'explique de la même manière. Lorsque la lame d'étain qui réunit les deux vases où plongent séparément les deux élémens du couple, est tellement disposée que son extrémité la plus large plonge dans le verre où est placé le zinc du couple, et son appendice ou sa bandelette, c'est-à-dire celle de ses extrémités qui présente la surface la moins étendue, dans le vase où se trouve le cuivre, le courant est plus intense que dans le cas contraire. Mais n'oublions pas que par l'effet du courant électrique, la portion de la

lame d'étain qui plonge dans le vase où est le cuivre, s'oxide, ce qui n'a point lieu pour la portion qui plonge dans le verre où est le zinc. Ainsi la première, quoique moindre en étendue, peut, en vertu de cette action chimique, transmettre sans difficulté le même courant électrique que la seconde est capable de laisser passer. Renversons l'expérience, et mettons la surface la plus petite de la lame d'étain dans le vase du zinc; alors, ne pouvant pas s'oxider comme auparavant, elle ne pourra plus donner passage à l'électricité avec la même facilité, et les deux causes qui facilitaient la transmission se trouvant réunies sur la surface qui plonge dans le vase du cuivre, il n'y aura plus compensation comme dans le cas précédent. Le courant trouvera donc bien un passage facile dans le vase qui contient le cuivre, mais un difficile dans celui où est le zinc, et son intensité sera par conséquent moindre que dans le cas où il trouvait un passage facile dans les deux vases également.

« L'expérience qui m'avait démontré l'exactitude du fait observé par M. Marianini, m'a aussi prouvé la vérité de l'explication qui précède. En effet, quand, au lieu de se servir, pour réunir les deux vases, d'une lame d'étain ou de tout autre métal oxidable, on emploie un métal sur lequel aucune action chimique ne puisse être exercée, du platine par exemple, on n'observe plus aucune différence dans l'intensité du courant, de quelque côté que plonge la moindre ou la plus grande surface de la lame de platine (1). »

Selon M. de La Rive, le phénomène dont il s'agit

---

(1) *Bibliothèque universelle*, février 1830, p. 145.

n'est pas plus favorable à l'hypothèse de Franklin qu'à celle des deux fluides; car il dépend de l'oxidation de la petite lame lorsqu'elle plonge dans le liquide qui contient la plaque électro-négative, et de sa faculté de transmettre l'électricité; faculté qui augmente avec l'oxidation.

Déduire l'explication d'un phénomène des phénomènes connus, c'est beaucoup mieux que la déduire de faits hypothétiques; car l'un est un progrès certain pour la science, l'autre est une chose douteuse qui peut même devenir un pas rétrograde lorsque les faits supposés ne sont pas vrais. Ce fut donc une idée heureuse que celle de M. de La Rive, lorsqu'il tâcha de réduire ce phénomène à une conséquence nécessaire d'autres phénomènes connus.

Malgré quelques doutes que j'eus d'abord, je me trouvai si persuadé par cette explication, que je n'hésitai pas à l'adopter. Mais ayant eu l'occasion de faire de nouvelles expériences sur le même sujet, je crus m'apercevoir que le rapport entre ce phénomène et ceux d'où M. de La Rive veut le déduire, n'est pas aussi évident qu'on l'avait cru d'abord. Ce Mémoire a pour objet de faire connaître les difficultés que j'ai rencontrées dans l'explication du savant physicien de Genève.

I. Un morceau de métal oxidé à la surface s'électrise négativement lorsqu'on le met en contact avec un métal de la même nature non oxidé, ou moins oxidé que lui : de manière que si l'on forme un arc de zinc, de plomb, de fer, etc., inégalement oxidé à ses extrémités, en le plongeant dans un liquide, il naît un courant électrique qui dans le métal va de la partie moins oxidée à

celle qui l'est le plus (voyez mon *Essai d'expériences électro-métriques*, art. II, sect. I). Par conséquent si, dans l'expérience dont nous nous occupons, la petite surface de l'arc métallique, qui se trouve dans le verre où plonge la lame négative, était plus oxidée que la surface plus étendue communiquant dans le verre de la lame positive, le courant devait être moins fort que si l'arc avait été également oxidé des deux côtés; car le couple voltaïque devait pousser l'électricité dans une direction, et le couple résultant de la non-homogénéité de l'arc la pousser dans le sens opposé. Au moment que la petite surface de cet arc s'oxide, il se forme un obstacle au mouvement de l'électricité développée par le couple voltaïque, et on ne comprend pas comment l'oxidation de cette surface devrait faciliter le passage de l'électricité. Il est bien entendu, cependant, qu'il ne s'agit pas ici de l'oxidation que le liquide peut produire sur l'arc métallique; car cette oxidation ayant lieu des deux côtés, elle ne produit aucune hétérogénéité; mais elle ne peut faciliter le passage du fluide électrique. C'est précisément à cette oxidation, ou à une autre action analogue exercée par le liquide sur l'arc métallique, que nous pouvons attribuer les différences qui s'observent lorsque, toutes choses étant égales, on fait usage d'arcs de différente nature.

II. On sait de plus que le courant électrique qui va de l'appendice métallique au liquide, augmente la faculté électromotrice relative de cet appendice indépendamment de l'oxidation (1), et par suite l'arc métallique

(1) J'ai dit *indépendamment de l'oxidation* parce que la mo-

forme un couple secondaire, ou de Ritter, qui pousse l'électricité dans une direction opposée à celle du couple voltaïque dont on se sert (1); d'où il résulte que l'effet de ce dernier doit être diminué.

On a une preuve de la nécessité de ne pas négliger cette diminution, en voyant que si, après avoir formé et interrompu une fois le circuit voltaïque, et lorsque l'aiguille du galvanomètre n'oscille plus, on forme de nouveau le circuit, on obtient un effet qui quelquefois n'est pas même la moitié du premier. Ainsi, si avant d'exciter le courant voltaïque par un couple donné, on introduit dans les deux verres, pendant un instant, un arc terminé d'un côté par un fil de zinc, et de l'autre par un fil de cuivre, on a ensuite une déclinaison qui est moindre de quelques degrés que celle qu'on obtenait avant par le même couple.

III. L'action du courant électrique ne se borne pas à rendre plus électro-négative la partie de l'arc métallique, d'où ce courant passe dans le liquide; mais il rend aussi électro-positive celle qu'il rencontre en venant du liquide. J'étais déjà persuadé que dans notre cas l'altération produite sur la surface plus étendue de l'arc devait être bien petite : cependant, pour en avoir une preuve de fait, je pris une feuille de laiton, terminée par plusieurs fils, et je plongeai la feuille dans un verre

---

dification dont je parle se produit aussi dans les métaux dans lesquels on croit encore qu'il n'y a lieu, dans cette circonstance, à aucune combinaison avec l'oxigène.

(1) Voyez le *Mémoire sur les piles secondaires de Ritter*, § I (*Giornale di Fisica di Pavia*, *anno* 1826.)

d'eau, et l'un des fils dans un autre; puis je soumis cet arc, pendant plusieurs minutes, à l'action d'un électromoteur de 20 couples, de manière que le courant fut dirigé de la feuille au fil. L'hétérogénéité qui se produisit dans cet arc était telle, qu'elle surpassait celle qui existe entre le cuivre et le plomb, de manière qu'en mettant une lame de cuivre dans le liquide du fil, et une de plomb, qui communiquait avec celle de cuivre par le moyen du galvanomètre, dans le liquide de la feuille, on avait une déclinaison contraire à celle que ce couple produisait dans les mêmes circonstances, avant que l'arc eût été soumis à l'action de l'électromoteur; mais cette hétérogénéité était toute due à l'altération éprouvée par le fil. En effet, après que l'arc fut revenu à son premier état, je le soumis de nouveau au même courant, puis j'ôtai le fil du fluide, et j'en plongeai un autre : dans ce cas la déclinaison produite par le couple de cuivre et de plomb fut la même que lorsque ni la feuille ni le fil n'avaient été soumis au courant électrique.

Comme les métaux oxidables reprennent rapidement la faculté électromotrice qu'ils ont perdue, je voulus répéter la même expérience, mais de manière qu'il n'y eût pas de perte de temps entre la première et la seconde partie. A cet effet je plongeai dans deux verres différens deux fils qui partaient de la même feuille, tandis que la feuille elle-même plongeait dans un troisième verre. Alors, après avoir soumis à l'action de l'électromoteur la feuille et l'un des fils, je plongeai la lame de plomb là où était la feuille, et la lame de cuivre là où était le fil qui n'avait pas servi au passage du courant électrique; la déviation de l'aiguille fut égale à celle qu'on obtenait

lorsque la feuille n'avait été traversée par aucun courant. On voit par là que la diminution de force électromotrice que la feuille avait éprouvée était si petite, que l'instrument n'était pas assez sensible pour l'indiquer.

Il paraît donc que la modification subie par l'arc métallique, lorsqu'un courant électrique passe de la feuille au fil (que cette modification soit une oxidation ou autre chose), sert plutôt à retarder qu'à accélérer le passage de l'électricité (1).

IV. Maintenant examinons l'expérience de M. de La Rive, dans laquelle il s'est servi d'une lame de platine au lieu d'une lame oxidable, expérience qui lui démontra la vérité de son explication, car il obtint des effets d'égale intensité, quelle que fût la direction du courant. Comme mes expériences sur la feuille de platine ne s'accordent pas avec les résultats de M. de La Rive, je crois nécessaire d'en donner une description assez détaillée.

---

(1) On pourrait plutôt soupçonner que les différences des effets qu'on obtient, selon que le courant passe de la feuille au fil, ou du fil à la feuille, viennent des divers degrés d'altération éprouvés par le fil ; car nous savons que les métaux sont plus susceptibles de diminuer leur faculté électro-motrice relative, lorsque le courant leur arrive du liquide, qu'ils ne sont susceptibles de l'augmenter dans le cas contraire (voyez *Essai*, etc., § 68 et suiv.) ; mais les expériences que jai faites jusqu'à présent sur ce sujet, m'ont fait voir que lorsque l'arc est soumis à un courant produit par un seul couple, les altérations produites dans le fil (selon que ce courant le traverse dans un sens ou dans un autre) sont si peu différentes, qu'on ne saurait leur attribuer les grandes diversités d'effet qu'on observe dans les deux cas.

Je prends un arc formé d'un gros fil de laiton, terminé aux deux bouts en forme de crochet ; je serre avec un de ces crochets une feuille de platine, avec l'autre je serre un fil du même métal. La partie de la feuille qui plonge dans le liquide a 132 millimètres de longueur, 25 millimètres de largeur, et 0,08 d'épaisseur. Le fil plonge dans le liquide à une profondeur de 25 millimètres, et il a 0,3 d'épaisseur. Les extrémités de l'arc de laiton sont éloignées du liquide d'un centimètre au moins. Je fis usage de ce genre de communication à cause de la grande facilité avec laquelle la feuille de platine se brisait lorsqu'on s'en servait à la manière des feuilles de laiton ou d'étain ; mais je m'assurai auparavant qu'il n'en résultait aucune altération dans les effets.

Ayant rempli les deux verres avec de l'eau acidulée par l'acide sulfurique, et mêlée avec de l'eau de mer, si on mettait la plaque de zinc dans le verre qui contenait la feuille de platine, c'est-à-dire si on dirigeait le courant électrique de la feuille au fil, on obtenait une déclinaison de.................... 5°

Et en la dirigeant du fil à la feuille, on avait... 2°

Avec un couple de zinc et d'argent, en dirigeant le courant de la feuille au fil, on avait........... 7°

Et en le dirigeant du fil à la feuille, on trouvait. 3°

Avec un couple de zinc et de fer carburé, en dirigeant le courant de la feuille au fil, on obtenait.. 16°

Et en le dirigeant du fil à la feuille, on avait.... 9°

La surface plongée dans le liquide était pour chaque plaque d'environ 45 centimètres carrés.

Ayant mis la feuille et le fil de platine dans deux

verres remplis d'acide nitrique mêlé à de l'eau de mer, et qui était devenu vert par de l'oxide de cuivre qui s'y était formé dans une autre expérience, le phénomène fut encore analogue à celui des feuilles oxidables.

Couple de cuivre et zinc; courant dirigé de la feuille au fil, déclinaison........................ 12°

Courant dirigé du fil à la feuille.............. 4°

Couple d'argent et zinc; courant dirigé de la feuille au fil.............................. 30°

Courant dirigé du fil à la feuille.............. 9°

Je plaçai la feuille et le fil de platine dans deux verres contenant de l'eau distillée qui contenait $\frac{1}{20}$ d'hydrochlorate de soude, et $\frac{1}{100}$ d'acide sulfurique; les résultats furent analogues aux précédens.

Couple de zinc et de fer carburé; courant dirigé de la feuille au fil, déclinaison................. 50°

Courant dirigé du fil à la feuille.............. 18°

Couple d'argent et zinc; courant dirigé de la feuille au fil.............................. 20°

Courant dirigé du fil à la feuille.............. 8°

Couple de plomb et fer carburé; courant dirigé de la feuille au fil............................ 11°

Courant dirigé du fil à la feuille.............. 4°

Les couples formés de fer carburé et cuivre, de cuivre et zinc, donnèrent des résultats semblables, avec des déclinaisons moins grandes.

Toutes ces expériences furent répétées plusieurs fois, en changeant la direction du courant; d'abord du fil à la feuille et puis de la feuille au fil; en observant la décli-

naison permanente, au lieu de celle qui était indiquée par le premier mouvement de l'aiguille, et en changeant de place la feuille et le fil de platine, au lieu de déplacer les plaques du couple. Les résultats furent toujours les mêmes, c'est-à-dire qu'on obtint toujours un plus grand effet lorsque la plaque positive se trouvait du côté de la feuille de platine.

En mêlant une solution contenant un dixième d'hydrochlorate de soude à une solution contenant $\frac{1}{100}$ environ de sulfate de cuivre, on obtint des effets pareils à ceux que nous avons déjà décrits. La même chose arriva avec une solution contenant $\frac{1}{10}$ environ d'hydrochlorate d'ammoniaque, et avec plusieurs autres liquides.

V. Les expériences que nous avons décrites jusqu'ici ne s'accordent pas avec l'observation de M. de La Rive. En voici d'autres qui ne s'accordent ni avec les expériences précédentes, ni avec celles de M. de La Rive.

En prenant pour liquide conducteur de l'eau distillée contenant un millième d'acide sulfurique, et en dirigeant le courant excité par le couple de cuivre et de zinc de la feuille au fil, j'obtins une déclinaison de 3°; si on dirigeait le courant du fil à la feuille, j'obtenais 10° de déclinaison.

En employant les couples de zinc et de fer carburé, de zinc et argent, j'obtins des effets analogues avec des déclinaisons plus grandes.

Ayant ajouté à ce liquide une dose d'acide sulfurique presque huit fois plus grande que celle qu'il contenait déjà, j'obtins les résultats suivans :

Couple de zinc et cuivre; courant dirigé de la feuille au fil, déclinaison.......................... 1°

Courant dirigé du fil à la feuille............. 20°

Couple de zinc et cuivre; courant dirigé de la feuille au fil.................................. 6°

Courant dirigé du fil à la feuille............. 38°

Ayant doublé la dose de l'acide, les résultats furent analogues aux résultats précédens.

Les effets produits par de l'eau distillée, contenant presque $\frac{1}{80}$ de son poids d'acide hydrochlorique, furent les suivans :

Couple de cuivre et zinc; courant dirigé de la feuille au fil, déclinaison.................... 1°

Courant dirigé du fil à la feuille............. 6°

Couple de fer carboné et zinc; courant dirigé de la feuille au fil........................... 4°

Courant dirigé du fil à la feuille............. 13°

Couple d'argent et zinc; courant dirigé de la feuille au fil.................................. 2°

Courant dirigé du fil à la feuille............. 11°

Couple de plomb et fer carboné; courant dirigé de la feuille au fil.......... Presque insensible.

Courant dirigé du fil à la feuille............. 3°

Même en faisant usage d'eau acidulée par l'acide nitrique, les déclinaisons étaient plus grandes lorsque la plaque positive se trouvait avec le fil, c'est-à-dire, lorsque le courant se dirigeait du fil à la feuille de platine.

Il me semble que les expériences du paragraphe précédent et de celui-ci opposent de graves difficultés à l'ex-

plication de M. de La Rive ; car, pour se rendre raison des premières, on devrait supposer que le fil de platine s'oxide quand il se trouve avec la plaque négative, et pour expliquer les autres il faudrait supposer que dans les mêmes circonstances il subit une modification opposée à l'oxidation, ou telle que le courant électrique soit ralenti.

VI. L'opposition des résultats des deux séries précédentes démontre qu'il peut très bien exister un liquide dans lequel l'arc de platine offre le phénomène de M. de La Rive. Je l'ai observé plusieurs fois, et il m'est arrivé de voir des déclinaisons presque égales soit que le courant fût dirigé de la feuille de platine vers le fil, soit qu'il marchât dans une direction opposée. Mais avant d'en venir à ces expériences, il sera bon d'observer que dans la production des phénomènes que présente le platine (phénomènes opposés à ceux des métaux oxidables), il y a probablement une influence due à la proprieté que possède le platine de s'altérer fortement dans sa force électromotrice relative lorsqu'il est mouillé dans un liquide et soumis à un courant électrique. Sans citer ici les expériences qu'on a exposées ailleurs, pour démontrer l'existence de cette propriété, il suffira de faire observer qu'en mettant un arc de platine dans deux verres d'eau salée, et en le faisant traverser par l'électricité dégagée d'un appareil seulement de trois couples, on en rend les extrémités plus hétérogènes entre elles que ne le sont le cuivre et le zinc, de manière qu'en plongeant une plaque de cuivre dans le verre qui communique avec le pôle négatif de l'appareil, et une plaque de zinc dans l'autre verre, le galvanomètre décline comme si le

cuivre était électrisé en plus et le zinc en moins. Même avec un seul couple formé de zinc et de fer carburé, j'ai rendu deux fils de platine plus hétérogènes entre eux que ne le sont le cuivre et le plomb.

D'après cela on comprend comment il peut arriver que, la plaque négative du couple de Volta étant dans le verre où est plongé le fil de platine, l'augmentation de la force électromotrice négative du fil détruise presque entièrement l'effet du couple, et qu'on ait une déviation bien moindre que celle qu'on aurait si une telle altération n'avait pas lieu. Mais comme le platine présente le phénomène tantôt d'une manière, tantôt de l'autre, on devrait supposer que le liquide tantôt favorise et tantôt détruit ces altérations, ou bien qu'il facilite également l'altération en plus et celle en moins. J'ai fait beaucoup d'expériences sur ce sujet, mais elles ne sont pas encore en assez grand nombre pour me donner des résultats certains. Je me bornerai donc à faire connaître quelques cas dans lesquels il paraît que l'anomalie qu'offre le platine dérive précisément de la facilité avec laquelle les courans électriques altèrent le pouvoir électromoteur relatif.

VII. Si on met la feuille et le fil de platine dans deux verres d'eau de pluie contenant un dixième d'hydrochlorate de soude, avec le couple de zinc et de fer carburé, on obtient des déclinaisons de quatre ou cinq degrés, soit que le courant soit dirigé de la feuille au fil, soit qu'il marche dans un sens opposé ; mais cela arrive seulement lorsqu'on ne laisse que quelques minutes d'intervalle entre une expérience et l'autre. Si on laisse une demi-heure ou plus d'intervalle, c'est-à-dire un

temps suffisant pour que le platine reprenne son état naturel, les effets sont bien différens. Dans ce cas, lorsque le courant était dirigé de la feuille au fil, la déclinaison était de quatre degrés; et quand il marchait dans le sens opposé, la déclinaison n'était que d'un degré. Je continuai cette expérience pendant quatre jours, toujours avec les mêmes résultats. Les résultats obtenus avec le couple de zinc et cuivre furent semblables, quoique les déclinaisons fussent moins grandes.

En me servant de liquides plus conducteurs que celui dont je viens de parler, j'ai vu plusieurs fois que, sans laisser passer un temps aussi long entre l'une et l'autre expérience, il suffisait de mettre en communication les liquides des deux verres pendant une minute avec un arc d'argent. Le fil et la feuille de platine devenaient homogènes, et ils ne donnaient plus des déclinaisons égales pour toutes les directions du courant : ces déclinaisons étaient toujours plus grandes lorsque le courant allait de la feuille au fil.

VIII. Je crois que l'expérience que je vais décrire fournit un autre argument en faveur de l'altération produite par les courans électriques, comme cause des déclinaisons plus fortes ou égales, lorsque le courant marche du fil à la feuille de platine.

Comme je savais qu'un métal est modifié plus facilement dans son pouvoir électromoteur relatif, lorsqu'il a été déjà traversé par un courant électrique (1), je soumis

---

(1) Voyez le § 5 du *Mémoire sur la Théorie chimique des électromoteurs*, publié à Venise, et inséré dans les *Annales de Physique et de Chimie*, septembre 1830.

pendant une demi-heure une feuille de laiton, terminée en une queue très étroite (et disposée comme à l'ordinaire dans deux verres d'eau salée), à l'action d'une pile de 17 couples, en dirigeant le courant de la feuille à la queue, et puis j'examinai les effets produits sur le galvanomètre par le couple de cuivre et zinc. En voici les résultats :

Quand on dirigea le courant de la feuille à la queue, la déclinaison fut de 10°; quand on le dirigea de la queue à la feuille, cette déclinaison fut de 25°. En continuant huit fois ces alternations, les déclinaisons successives furent 10, 10, 9, 9, 9, 6, 8, 3.

En soumettant de nouveau la feuille de laiton à l'action de la même pile, et en répétant les mêmes expériences, mais en commençant à diriger le courant de la queue à la feuille, j'obtins les résultats suivans :

En dirigeant le courant de la queue à la feuille..	15°
De la feuille à la queue....................	5°
De la queue à la feuille....................	10°
De la feuille à la queue....................	5°
De la queue à la feuille....................	9°
De la feuille à la queue....................	5°
Après dix minutes de repos, courant dirigé de la queue à la feuille..........................	1°
De la feuille à la queue....................	5°
En répétant dans la même direction, de la feuille à la queue..............................	1°
De la queue à la feuille....................	5°
En répétant dans la même direction, de la queue à la feuille.............................	1°

De la feuille à la queue.................... 5°

En répétant de la feuille à la queue.......... 1°

La même chose arriva pendant tout le temps que je continuai ces alternatives; ce qui dura plus d'une demi-heure.

On déduit de ces résultats 1° que l'oxide, qui peut-être aurait pu se former sur la queue de laiton par l'action du courant électrique qui la traverse, au lieu de faciliter le passage de l'électricité, s'y oppose; 2° qu'il y a un degré d'oxidation où les effets se compensent par l'accélération produite par la plus grande surface de l'autre côté; on obtient alors des déviations égales, quelle que soit la direction du courant; 3° que lorsque la queue de laiton a servi pendant long-temps au passage de l'électricité, comme dans ce cas elle acquiert la propriété de changer facilement son pouvoir électromoteur, elle offre alors les mêmes phénomènes que le platine dans beaucoup de cas.

IX. Le platine aussi change son pouvoir électromoteur à mesure qu'il reste soumis à l'action des courans électriques. C'est peut-être par cette raison que souvent la feuille et le fil de platine présentent d'abord le même phénomène que les métaux oxidables, c'est-à-dire qu'on obtient des déclinaisons plus grandes lorsque le courant va de la feuille au fil, que dans le cas contraire : après quelques observations, les déclinaisons deviennent égales dans les deux cas ; et enfin elles deviennent plus grandes lorsque le courant est dirigé du fil à la feuille.

X. Quelquefois la nature du couple dont je me servais, m'a donné l'occasion d'observer le phénomène cité par M. de La Rive. Ayant vu qu'un liquide (de l'eau

distillée contenant $\frac{1}{10}$ d'acide sulfurique et $\frac{1}{10}$ d'hydrochlorate de soude) qui, avec un arc de platine, produisait une déclinaison plus grande lorsque le courant allait de la feuille au fil, donnait des déclinaisons moins différentes dans les deux cas lorsqu'on y ajoutait de l'eau pure; je voulus essayer si, en y ajoutant toujours de l'eau, il arrivait à un tel degré de conductibilité qu'il ne donnât plus lieu à aucune différence de déclinaison pour des courans dirigés dans des directions opposées; en effet, j'arrivai à un point où la déclinaison était toujours de 15°, soit que le courant marchât de la feuille au fil, soit qu'il fût dirigée dans le sens contraire; mais la plaque de zinc était noircie et très oxidée, et, en ayant substitué une plaque très polie, on trouva des déclinaisons plus grandes lorsque le courant allait de la feuille au fil.

XI. Mais pour mieux savoir si les résultats opposés qu'on obtenait avec l'arc de platine, en faisant usage de liquides différens, dépendaient seulement de leur action sur le platine, ou si l'action qu'ils exerçaient sur le couple galvanique avait aussi une influence sur ces phénomènes, j'ai choisi deux liquides qui donnaient des résultats contraires. L'un des liquides était de l'eau salée avec un peu de sulfate de cuivre liquide dont j'ai déjà parlé au § IV; l'autre était de l'acide sulfurique avec peu d'eau (§ V). Je mis l'arc de platine comme à l'ordinaire dans les deux verres qui contenaient l'eau acidulée, et je fis communiquer chaque verre d'acide avec un verre de solution saline, par le moyen de deux larges feuilles de cuivre, puis j'observai les effets des courans opposés. Mais au lieu de plonger les plaques dans les verres qui

contenaient la feuille et le fil de platine, je les plongeai dans les deux verres de solution saline. Les oscillations furent moindres que lorsque je plongeais les plaques dans l'acide étendu ; mais toujours la plus grande avait lieu lorsque le courant allait du fil à la feuille. En mettant l'arc de platine dans la solution d'hydrochlorate de soude et de sulfate de cuivre, et plongeant les plaques dans les verres d'acide, on obtenait des déclinaisons plus grandes lorsque le courant allait de la feuille au fil. On voit par ces résultats que la différence des effets est due seulement à l'action différente que ces deux liquides exercent sur le métal (1).

XII. Dans l'expérience que je viens de décrire j'ai observé une autre chose ; c'est que si, au lieu du couple de cuivre et zinc, ou d'un couple énergique quelconque, je plongeais dans l'eau acidulée des couples formés de plomb et cuivre, de plomb et argent, ou un couple quelconque moins énergique que celui formé de cuivre et zinc, le phénomène était renversé, c'est-à-dire qu'on avait des déclinaisons plus grandes lorsque les courans étaient dirigés du fil à la feuille. Après différentes hypothèses, que l'expérience me détruisit, je pensai que peut-être cette inversion ne dépendait que du peu de force des courans. En effet, ayant forcé le courant développé par le cuivre et le zinc, à traverser deux autres verres d'eau

(1) Dans le mémoire déjà cité, sur la théorie chimique des électromoteurs, on a indiqué un grand nombre de faits qui démontrent qu'il y a des liquides qui, sans dissoudre ni l'or ni le platine, exercent cependant une action chimique sur ces métaux.

avant d'arriver à l'arc de platine, j'obtins aussi le phénomène renversé, c'est-à-dire une déclinaison de 4° lorsque le courant allait du fil à la feuille, et de 2° seulement dans le cas opposé.

Ce phénomène a quelque rapport avec celui observé par M. de La Rive, sur la faculté qu'ont les métaux de transmettre l'électricité, c'est-à-dire que les lames de platine montrent une différente *transmissibilité*, selon la force du courant (1).

De tout ce que nous venons de dire on paraît fondé à admettre :

1° Qu'on ne peut pas adopter l'explication de M. de La Rive, du phénomène que présentent les arcs métalliques terminés par des surfaces différentes, lorsqu'ils transmettent l'électricité d'un liquide dans un autre.

2° Que plusieurs causes concourent à produire les anomalies qu'on observe dans le platine : ce sont la facilité avec laquelle la force électromotrice relative s'altère par l'action des courans électriques, et l'influence des liquides sur cette force, influence qui est aussi modifiée par l'énergie du courant ; et que par conséquent il est nécessaire d'étudier l'action que les conducteurs liquides exercent sur le platine pour arriver à expliquer complètement les phénomènes extraordinaires qu'offre ce métal lorsqu'il sert à transmettre l'électricité.

(*Article extrait des Annales des Sciences du royaume Lombardo-Vénitien*, t. I, cah. IV.)

---

(1) *Ann. de Chimie et de Phys.*, mars 1828, p. 261 et suiv.

ANALYSE *du Tellurure d'or sulfo-plombifère de Nagiag ;*

PAR M. P. BERTHIER.

Le seul minerai de tellure que l'on puisse se procurer à Paris en assez grande quantité pour l'employer à la préparation du tellure, est du genre de ceux qui portent dans les collections les noms de *blatter-erz* et de tellure auro-plombifère ; mais il n'est pas le même que celui que Klaproth a analysé, et il doit constituer une espèce particulière.

Ce minerai vient de Nagiag ; il est en lames courbes et entrecroisées, disséminées dans du carbonate de manganèse rose cristallisé et du quarz blanc ; sa couleur est le noir de fer tirant au gris de plomb ; il est très éclatant. Lorsqu'il ne contient pas de gangue, sa pesanteur est de 6,84. Il a donné à l'analyse :

Or........	0,067
Tellure....	0,130
Plomb.....	0,631
Antimoine..	0,045
Cuivre.....	0,010
Soufre.....	0,117
	1,000

Ce qui revient à :

Tellurure d'or $AuTe^3$	0,197
Sulfure de plomb PbS........	0,729
Sulfure d'antimoine SbS^3......	0,062
Sulfure de cuivre CuS........	0,012
	1,000

D'après cela, sa composition est représentée par la formule $AuTe^3 + SbS^3 + 9PbS$. Comme cette formule est un peu compliquée, il se pourrait que le minéral fût un mélange de galène et de l'espèce $AuTe^3 + SbS^3$.

Voici quelles sont les propriétés de ce minéral :

L'acide nitrique étendu d'eau et aidé d'une douce chaleur l'attaque lentement, dissout tout le plomb, tout le tellure et tout le cuivre, et laisse l'or à l'état métallique, mélangé d'oxide d'antimoine, de soufre, et d'une très petite quantité de sulfate de plomb. L'acide nitrique concentré et bouillant le transforme en un mélange de sulfate, d'antimoniate et de tellurate de plomb, dans lequel l'or reste disséminé, et la dissolution renferme de l'acide sulfurique, de l'acide tellurique, tout le cuivre, et un peu de plomb.

L'acide muriatique un peu affaibli ne l'attaque aucunement à froid et dissout au contraire facilement le carbonate de manganèse qui lui sert de gangue. On peut aisément le purifier au moyen de ce réactif ; pour cela on le concasse grossièrement ; on le fait digérer dans de l'acide muriatique en agitant fréquemment et jusqu'à ce qu'il ne se manifeste plus d'effervescence, et on lave à grande eau. Si la matière métallique était mélangée de quarz, il faudrait, après l'avoir traitée par l'acide mu-

riatique, enlever les parties pures à l'aide d'une pince et en s'armant d'une loupe, piler le reste, et soumettre la poussière au lavage à l'augette.

Le minéral bien porphyrisé est complètement décomposé par l'acide muriatique concentré à l'aide d'une ébullition soutenue : tout le soufre se dégage à l'état d'hydrogène sulfuré, tout le plomb, tout l'antimoine et tout le cuivre se dissolvent, et le résidu est du tellurure d'or pur. En analysant ce résidu ainsi que la liqueur muriatique, on dose facilement tous les élémens à l'exception du soufre que l'on apprécie par différence ou qu'il faut rechercher par une expérience particulière. Il suffit, pour analyser le résidu, de le faire bouillir avec de l'acide nitrique pur; après l'avoir pesé, le tellure se dissout en totalité, et en prenant le poids de l'or qui reste, on a la proportion de ces deux substances. Quant à la liqueur muriatique, on la rapproche, on recueille le chlorure de plomb qui se dépose, on évapore la liqueur mère presqu'à sec, on reprend le résidu par une grande quantité d'eau qui dissout les chlorures de plomb et de cuivre et précipite l'antimoine presqu'en totalité, et enfin on achève l'analyse de la liqueur par les procédés ordinaires.

En fondant le minerai de Nagiag avec de la litharge, et coupellant ensuite le culot de plomb, on peut en extraire la totalité de l'or, mais pour que le plomb passe à la coupellation sans former de scories, il est nécessaire d'employer au moins 20 p. de litharge pour 1 p. de minerai. On a fait les trois essais suivans :

Minerai.......	10^g	10^g	10^g
Litharge......	40	80	200

Le premier essai a donné 17^g de plomb excessivement cassant, à cassure grenue et grise, et une scorie vitreuse, d'un beau noir et opaque. Le culot de plomb n'a laissé à la coupellation que 0,044 d'or, mais la coupelle était toute couverte de scories dans lesquelles on voyait une multitude de très petits grains d'or. La scorie noire ayant été réduite avec du flux noir, il en est résulté un culot de plomb qui s'est coupellé très facilement et n'a laissé qu'une trace d'or; mais ce plomb ne devait pas être pur, car la coupelle était entourée vers son bord d'un bourrelet de scories assez saillantes.

Le second essai a donné aussi 17^g de plomb et une scorie noire. En traitant ce plomb par l'acide nitrique, on a reconnu qu'il contenait beaucoup d'antimoine et du tellure. Les scories ayant été réduites avec du flux noir, le plomb qu'elles ont produit était très lamelleux et contenait beaucoup de tellure, mais pas la moindre trace d'antimoine; il a laissé un résidu aurifère impondérable dans l'acide nitrique.

Il est résulté du troisième essai 21^g de plomb et une scorie vitreuse de couleur hyacinthe. Le plomb s'est comporté à la coupellation comme du plomb pur, et a laissé 0,67 d'or. Dans un autre essai semblable, on a traité le plomb par l'acide nitrique, et on y a trouvé une petite quantité de tellure, mais on a reconnu qu'il ne contenait ni cuivre, ni antimoine.

On peut encore faire l'essai pour or du minéral de Nagiag, en le coupellant directement avec du plomb; l'opération marche comme un essai de galène, mais elle demande plus d'attention. A la rigueur, on peut n'employer que deux parties de plomb, mais alors il y a souvent projec-

tion dans les premiers momens de l'oxidation, la coupelle se fendille sur les bords, et l'on éprouve une perte d'or souvent considérable. Pour avoir un résultat certain, il faut ajouter au minerai huit fois au moins son poids de plomb.

L'on sait qu'en général on ne peut pas extraire la totalité de l'or des minerais sulfureux par le moyen du flux noir, parce que les sulfures alcalins qui se forment pendant l'opération retiennent en combinaison une quantité souvent considérable de sulfure d'or, même en présence de matières plombeuses. Voici comment se comporte le minerai de Nagiag avec ce réactif.

Fondu avec 2 p. de flux noir, il a donné un culot de plomb bien ductile pesant 0,455 et une scorie couleur chocolat foncé. Le plomb s'est coupellé comme du plomb pur et a laissé 0,042 d'or. La scorie a été délayée dans l'eau. La liqueur, peu colorée, contenait cependant du sulfure de tellure et probablement du sulfure d'antimoine. La partie insoluble a été fondue avec 2 p. de flux noir et a produit un bouton de plomb cristallin et cassant pesant 0,09 et une scorie grisâtre. Le bouton de plomb a donné 0,010 d'or à la coupellation, en laissant sur les bords de la coupelle une couronne scoriforme brune. L'essai n'a donc donné au total que 0,052 d'or, tandis que le minerai en renferme 0,067. La scorie grisâtre renfermait beaucoup de tellure à l'état de tellurure de potassium. En employant trois parties de flux noir au lieu de deux, les résultats sont à peu près les mêmes, mais le culot de plomb pèse 0,52.

L'addition du fer métallique diminue la proportion d'or qui reste dans les scories, mais elle ne détermine

pas la précipitation complète de ce métal. 10g de minerai et 2g de limaille de fer bien mélangés ont été placés au fond d'un creuset, recouverts d'une couche de flux noir, puis chauffés graduellement jusqu'à la chaleur blanche. La fusion a eu lieu sans aucun boursoufflement, et l'on a eu 5,6 de plomb et une scorie cristalline d'un vert noirâtre foncé et métalloïde. Le plomb a donné à la coupellation un bouton d'or pesant 0g,50, mais la coupelle était couverte de scories brunâtres qui renfermaient des petits grains de métal fin. La scorie qui accompagnait le culot de plomb ayant été fondue avec 100g de litharge, a produit un culot lamelleux et cassant comme l'antimoine, et qui par coupellation a laissé 0g,06 d'or, c'est-à-dire le dixième environ de ce qu'en contient le minerai.

Le nitre en excès oxide tous les élémens du minerai de Nagiag, excepté l'or, et ce métal reste disséminé en grenailles au milieu d'une scorie de plomb antimoniale qui est elle-même recouverte par une scorie saline dans laquelle se trouve tout le tellure à l'état de tellurate alcalin. Une partie de nitre suffit pour oxider complètement une partie de minerai. Lorsque l'on n'employe qu'une très petite proportion de ce réactif, il ne se brûle que du soufre, et si la proportion est convenable, tout ce combustible passe à l'état d'acide sulfurique et le culot métallique est un tellurure basique. On obtient un semblable résultat avec 4 parties de nitre pour 10 parties de minerai, et dans ce cas le culot métallique pèse environ 8 parties. Enfin, quand on fond le minerai avec des proportions de nitre intermédiaires entre celles qui viennent d'être indiquées, il s'oxide des quantités de plomb, de tellure et d'antimoine proportionnelles à leur quantité respec-

tive et à la quantité employée du réactif oxidant, et les culots métalliques sont d'autant plus riches en or que l'on a mis plus de nitre. Dans tous les cas, l'oxide de tellure seul se combine avec la potasse, et les oxides de plomb et d'antimoine forment ensemble une scorie séparée. On conçoit, d'après cela, qu'en recherchant par tâtonnement la proportion de nitre convenable, on peut faire entrer la presque totalité du tellure en combinaison avec la potasse et obtenir tout l'or allié avec une très petite quantité de plomb, d'antimoine et de tellure; de là un procédé très simple et très économique pour extraire du minerai de Nagiag les deux substances précieuses qu'il contient, l'or et le tellure. Voici comment s'exécute l'opération :

On mêle 10 p. de minerai pulvérisé avec 8 à 9 p. de nitre, selon l'état de dessication de ce sel, et 20 p. de carbonate de soude ou de potasse calcinés. On chauffe graduellement le mélange jusqu'à fusion dans un creuset de terre; on coule la matière fondue dans une cuiller en fer et on la pulvérise, puis on remet dans le même creuset encore chaud 10 autres parties de minerai mêlées de 8 à 9 p. de nitre, mais au lieu d'y ajouter 20 p. de carbonate alcalin qui ne sert qu'à tempérer la trop vive action du nitre, on emploie la matière qui provient de l'opération précédente; on fond, on coule et on recommence une troisième fusion avec 10 p. de minerai, etc. A la fin de cette troisième opération, on donne un coup de feu un peu vif pour bien liquéfier toutes les matières, et on laisse le tout se refroidir dans le creuset. En cassant celui-ci on trouve au fond un culot métallique bien arrondi, d'un blanc grisâtre, cassant et cristallin, du poids

d'environ 1,5 p. pour 10 p. de minerai. On le met à part, on enlève toutes les scories, on les pile, on les met digérer dans une grande quantité d'eau et l'on filtre. Le résidu se compose d'oxide de plomb antimonial, et ne peut être d'aucune utilité, quand l'opération a été bien conduite ; néanmoins, si l'on veut recueillir les traces d'or qu'il peut retenir, on le fond avec le double de son poids de flux noir et on coupelle le plomb qui en résulte. Reste à traiter le culot métallique, pour en extraire l'or, et la liqueur alcaline pour en précipiter le tellure.

On pile le culot, on le traite par l'acide nitrique pur qui dissout le plomb et la petite quantité de tellure qu'il peut contenir ; on le lave exactement pour qu'il ne retienne pas de nitrates, et on le fait bouillir avec de l'acide muriatique pur et concentré qui laisse l'or sous forme de poudre brune et dissout l'oxide d'antimoine dont celui-ci était mélangé ; on le lave avec de l'eau acide et on le dessèche.

On sursature la liqueur alcaline très étendue avec de l'acide sulfurique ou de l'acide muriatique, et on la filtre pour en séparer un léger dépôt de silice gélatineuse qui s'y forme ; puis l'on y plonge des barreaux de fer bien décapés qui en précipitent en très peu de temps, surtout si l'on chauffe, la totalité du tellure sous forme d'une poudre noire ; on lave exactement cette poudre, on la dessèche et on la chauffe dans des tubes de verre allongés ou dans des petites cornues, si l'on veut avoir le tellure en culot. Cette substance ne contient pas la plus petite trace de fer, si l'on a soin de décaper exactement les barreaux qui servent à le précipiter et si l'on a l'attention de maintenir les liqueurs dans un état acide. On s'assure qu'il

ne reste plus de tellure dans ces liqueurs au moyen de l'hydrogène sulfuré.

Ainsi, par le moyen de l'acide muriatique concentré, on peut transformer le minerai de Nagiag en tellure d'or $AuTe^3$ composé de :

Or.......	0,339
Tellure...	0,661
	1,000

Et par le moyen du nitre on peut en expulser le soufre ou en extraire le tellure et l'or. Ce procédé d'extraction est tellement simple et économique qu'il serait probablement susceptible d'être employé en grand.

Lorsque le tellure est pur, il se dissout en totalité, par voie sèche, dans trois ou quatre fois son poids de flux noir, en produisant du tellurure de potassium. Lorsqu'il contient de l'antimoine, ce métal se sépare et forme un culot que l'on trouve au fond du creuset; on peut donc isoler de cette manière les deux substances l'une de l'autre. Pour extraire le tellure de la scorie alcaline, on la broye, on la délaye avec de l'eau bouillie dans un vase bouché, on laisse déposer et l'on décante rapidement la liqueur sur un filtre. Cette liqueur est d'un brun foncé presque noir; mais au contact de l'air, elle se décolore très promptement et en abandonnant, sous forme d'une poudre noire, tout le tellure qu'elle tenait en dissolution. Comme il est presque impossible d'éviter qu'une partie du tellure ne se dépose pendant la filtration, il faut fondre de nouveau le résidu avec du flux noir ou le traiter par l'acide nitrique.

Du *pouvoir d'Endosmose considéré comparativement dans quelques liquides organiques;*

Par M. Dutrochet,

Membre de l'Institut.

La mesure comparative de l'endosmose opérée par différens liquides mis en rapport avec l'eau pure, est assez difficile à établir d'une manière exacte. En effet, la membrane organique qui ferme un endosmomètre ne conserve point, pendant des expériences un peu longues, le même degré de perméabilité, et il en résulte que l'endosmose éprouve des variations qui sont tout-à-fait indépendantes des qualités physiques ou chimiques des liquides qui sont en expérience. La macération, en augmentant la perméabilité de la membrane de l'endosmomètre, augmente d'abord graduellement la quantité de l'endosmose. Lorsque cette perméabilité est devenue telle, par une macération prolongée, que le liquide contenu dans l'endosmomètre filtre au travers de la membrane en vertu de sa seule pesanteur, l'endosmose d'abord diminuée finit par s'abolir. Si le liquide contenu dans l'endosmomètre exerce une action chimique sur les élémens de la membrane, cela devient une autre cause de diminution d'aptitude de cette membrane pour opérer l'endosmose; on voit ainsi qu'il est impossible d'obtenir des résultats rigoureusement comparables en mesurant avec le même endosmomètre le pouvoir d'endos-

mose de différens liquides. Cependant c'est le seul moyen d'expérimentation que l'on puisse employer à cet égard, car si l'on mettait les liquides que l'on veut comparer dans des endosmomètres différens, on n'aurait point autant de garanties pour la similitude des conditions de l'endosmose que lorsqu'on fait des expériences successives avec le même endosmomètre. Pour éviter autant que possible les inconvéniens signalés plus haut, il faut que les expériences successives que l'on fait avec le même endosmomètre soient de courte durée ; il faut en outre multiplier ces expériences afin de pouvoir établir entre leurs résultats une moyenne qui ne pourra manquer d'être très voisine de la vérité. C'est de cette manière que j'ai trouvé précédemment qu'à même densité une solution d'hydrochlorate de soude et une solution de sulfate de soude ont un pouvoir d'endosmose qui est dans le rapport de 1 à 2, ces solutions étant mises en rapport avec l'eau pure. J'ai trouvé de même qu'avec une égale densité, l'eau chargée de gomme arabique et l'eau sucrée ont un pouvoir d'endosmose que je suis bien tenté de considérer comme étant dans le rapport exact de 1 à 2, mais que la moyenne de plusieurs observations établit dans le rapport de 8 à 17. J'ai voulu comparer, sous le même point de vue, le pouvoir d'endosmose de l'eau chargée des deux substances solubles les plus répandues dans l'organisme animal, de la gélatine et de l'albumine. Je me suis servi pour cela de la gélatine fournie par la colle de poisson et de l'albumine de l'œuf de poule.

L'eau gélatineuse de la colle de poisson ne conserve sa liquidité à la température de + 10 à + 20 degrés R.

que lorsqu'elle ne possède point une densité supérieure à 1,01; elle contient alors 0,041 de son poids de gélatine; à une densité plus considérable elle se prend en gelée. J'ai donc dû m'en tenir à cette densité de 1,01 pour mes expériences avec l'eau gélatineuse. J'ai cherché ensuite à me procurer de l'eau albumineuse de la même densité. Ceci m'entraînera dans une petite digression.

Lorsqu'on met l'albumen de l'œuf de poule dans de l'eau, celle-ci dissout une quantité d'abord assez faible d'albumine, et la surface de l'albumen immergé se couvre d'une enveloppe blanchâtre; si l'on agite ce mélange, l'albumine se divise, la solution de l'albumine dans l'eau devient plus considérable, les flocons de l'albumen divisé deviennent blancs et tombent au fond de l'eau ayant l'apparence d'albumine coagulée. Un chimiste célèbre pense que l'albumen de l'œuf est composé d'un réseau solide dans les mailles duquel l'albumine soluble est contenue, et que l'eau venant à dissoudre cette dernière, le réseau solide reste à nu; ce serait lui qui formerait cette enveloppe blanchâtre qui recouvre l'albumen plongé dans l'eau. Mes expériences ne me permettent point d'adopter cette manière de voir, que réprouve également la physiologie. L'albumen de l'œuf est une substance sécrétée et par conséquent sans organisation, n'ayant point de solides dans les mailles desquels des liquides seraient contenus. La substance blanchâtre qui apparaît à la surface de l'albumen plongé dans l'eau est le résultat d'une véritable coagulation de l'albumine, coagulation qui est opérée par le contact de l'eau. A ce sujet il est une remarque à faire : toutes les

substances qui dissolvent l'albumine ont aussi, suivant les circonstances, le pouvoir de la coaguler, et réciproquement toutes les substances qui la coagulent ont aussi le pouvoir de la dissoudre. Ainsi, les alcalis qui dissolvent l'albumine lorsqu'ils sont faibles ou lorsqu'ils sont peu concentrés, la coagulent lorsque leur concentration est à un certain degré. Les acides dont l'effet le plus apparent est de coaguler l'albumine, la dissolvent aussi. Les acides phosphorique et acétique ne coagulent entièrement l'albumine que lorsque leur concentration est considérable; moins concentrés ils la dissolvent en grande proportion. Tous les autres acides, sans aucune exception, présentent les mêmes phénomènes. Ainsi l'acide hydrochlorique dissout l'albumine lorsqu'il est suffisamment étendu d'eau; l'acide sulfurique et l'acide nitrique lui-même, lorsqu'ils sont étendus dans une quantité d'eau très considérable, dissolvent une certaine quantité d'albumine. L'eau se comporte à cet égard comme un acide très faible; elle dissout une partie de l'albumine et elle coagule l'autre. Voici comment on peut s'en assurer. L'œuf de poule nouvellement pondu contient, outre l'albumine visqueuse et tenace qui existe seule dans les vieux œufs, un liquide albumineux très coulant, dont la densité n'est que de 1,04. Ce liquide albumineux mêlé à l'eau, présente les mêmes phénomènes que ceux qu'offre dans le même cas l'albumine visqueuse. On le voit se dissoudre en partie et se précipiter en partie sous l'apparence de flocons blanchâtres. Certes, on ne peut admettre ici que l'albumine soluble soit contenue dans les mailles d'un solide. L'eau ainsi chargée d'albumine en solution étant ajoutée à de nou-

velle albumine très liquide de l'œuf, en dissout une plus grande proportion que l'eau pure et n'en coagule plus qu'une très petite partie. Cette propriété qu'a l'albumine de l'œuf d'être en partie dissoute et en partie coagulée par les acides faibles et par l'eau est fort remarquable, et mérite d'être soigneusement étudiée par les chimistes; elle semblerait indiquer que l'albumine de l'œuf contient deux substances albumineuses différentes. Je reviens à mes expériences après cette petite digression qui était nécessaire pour faire voir comment, par l'addition de l'eau à l'albumine de l'œuf, j'ai obtenu un liquide albumineux d'une densité 1,01 égale à la densité de l'eau gélatineuse à laquelle je voulais le comparer sous le point de vue du pouvoir d'endosmose. Je trouvai qu'à cette densité le liquide albumineux contenait 0,041 de son poids d'albumine, quantité parfaitement égale à celle de la gélatine que contenait l'eau gélatineuse de même densité. Ainsi mes deux liquides albumineux et gélatineux étaient exactement semblables sous le double point de vue de leur densité et de la quantité de matière organique qu'ils contenaient dans un même poids d'eau. Pour étudier le pouvoir d'endosmose de ces deux liquides, je me suis servi de l'endosmomètre dont j'ai donné la description dans mes *Nouvelles recherches sur l'endosmose et l'exosmose*, 1828 (pag. 4). Le réservoir de cet endosmomètre était fermé par un morceau de vessie; rempli par l'un des deux liquides ci-dessus, il était plongé dans de l'eau de pluie.

On peut déterminer de deux manières la quantité comparative de l'endosmose produite par deux liquides mis successivement dans le même endosmomètre :

1° En observant le nombre de degrés dont le liquide s'élève dans le tube de l'endosmomètre pendant un temps déterminé. Les expériences faites successivement avec chacun des deux liquides étant d'égale durée, l'endosmose opérée par chacun de ces deux liquides est en raison directe du nombre des degrés parcourus par ces liquides dans le tube de l'endosmomètre. C'est le liquide dont l'ascension est la plus considérable dans le même temps, qui a le plus de pouvoir d'endosmose.

2° En observant le temps que le liquide ascendant dans le tube de l'endosmomètre met à parvenir à un degré déterminé dans les expériences faites successivement avec chacun des deux liquides; alors l'endosmose opérée par chacun de ces deux liquides est en raison inverse des temps. C'est le liquide qui, dans sa marche ascendante, parvient dans le moins de temps au degré fixé, qui a le plus de pouvoir d'endosmose.

J'ai mis en usage ces deux manières de déterminer la quantité comparative de l'endosmose dans les expériences que j'ai faites à cet égard sur l'eau gélatineuse et sur l'eau albumineuse dont la densité était également 1,01. J'ai fait avec ces deux liquides dix expériences en variant la durée de ces dernières. Dans trois de ces expériences comparatives, le pouvoir d'endosmose de l'eau gélatineuse a été au pouvoir d'endosmose de l'eau albumineuse dans le rapport exact de 1 à 4; dans quatre expériences ce rapport a été un peu plus fort; dans trois expériences il a été un peu plus faible. En prenant la moyenne de ces expériences, j'ai obtenu le rapport de 12 à 49, rapport qui ne diffère presque point du rapport de 1 à 4. Ainsi je pense que l'on peut considérer ce dernier

rapport de 1 à 4 comme exprimant exactement le rapport du pouvoir d'endosmose de l'eau gélatineuse au pouvoir d'endosmose de l'eau albumineuse, l'eau pure étant pour l'une et pour l'autre, le liquide extérieur à l'endosmomètre.

Le sucre est de toutes les substances végétales celle qui, dissoute dans l'eau, possède le plus de pouvoir d'endosmose. J'ai dit ailleurs que j'avais trouvé le rapport de 8 à 17 entre l'endosmose opérée par l'eau chargée de gomme arabique et l'eau sucrée de même densité. J'ai recherché quel était le rapport du pouvoir d'endosmose de l'eau sucrée et de l'eau albumineuse de la même densité 1,01; j'ai trouvé que ce rapport était approximativement celui de 11 à 12. En établissant d'après ces données les rapports du pouvoir d'endosmose de l'eau gommée, de l'eau sucrée, de l'eau gélatineuse et de l'eau albumineuse d'égale densité, nous voyons que ces quatre liquides se trouvent placés dans l'ordre et dans les rapports suivans :

Eau gélatineuse 3, eau gommée 5,17, eau sucrée 11, eau albumineuse 12.

Ainsi, de toutes les substances organiques solubles dans l'eau, l'albumine est celle qui a le plus grand pouvoir d'endosmose, et la gélatine une de celles dont le pouvoir d'endosmose est le plus petit.

Mes expériences ont prouvé que l'endosmose est une des principales actions vitales des végétaux; il est bien probable qu'il en est de même chez les animaux. On sera porté à le penser en voyant que chez ces derniers la vitalité est extrême dans les organes essentiellement albumineux (l'encéphale et les nerfs), et qu'elle est

faible et obscure dans les organes essentiellement gélatineux (les os, les cartilages, les tendons, les organes fibreux) ; quant à la peau qui est en grande partie gélatineuse, elle doit sa vitalité prononcée aux nerfs et par conséquent aux organes albumineux qui, chez elle, sont associés organiquement aux organes gélatineux. Ne se pourrait-il pas que la différence considérable qui existe dans le pouvoir d'endosmose de la gélatine et de l'albumine fût la source de certains phénomènes *physico-vitaux* qui résulteraient de l'association organique de ces deux substances?

Sur *quelques Phénomènes de Capillarité* (1);

Par le Dr G. Magnus.

I. *Phénomènes de capillarité dans les gaz.*

Dans un Mémoire précédent (Voy. *Ann. de Chim. et de Phys.*), j'ai cherché à faire voir que des corps très divisés, tels que le fer métallique, le cobalt ou le nickel réduits par le gaz hydrogène à une température peu élevée, possèdent la propriété de s'enflammer spontanément à l'air. J'avais pensé que ce fait avait quelque rapport avec le phénomène intéressant qu'a fait connaître

---

(1) Bien que ce mémoire ait été publié depuis long-temps dans les *Annales de Poggendorf*, il ne sera pas sans intérêt de le reproduire maintenant, puisque M. Dutrochet s'est occupé récemment de recherches tout-à-fait analogues.

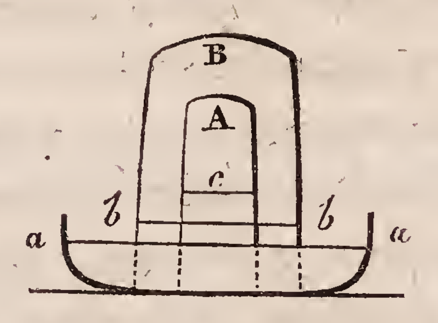
M. Döbereiner sous le nom d'action capillaire des verres fendus, et j'ai fait les expériences suivantes dans le but de m'en assurer ; bien qu'elles n'aient pas confirmé ma supposition, il ne sera pas inutile de les faire connaître, parce qu'elles me semblent jeter quelque lumière sur ces phénomènes.

M. Döbereiner a trouvé que le gaz hydrogène, conservé dans des vases de verre qui ont une fente et sont fermés au moyen de l'eau, s'échappe du vase par cette fente, tandis que l'eau qui sert à fermer monte dans le verre, et s'y élève souvent à une hauteur qui surpasse de trois pouces celle de l'eau du vase extérieur. Il donne l'explication de ce phénomène en ces termes :

« Les vases de verre fendus et, comme je l'ai remarqué après, les cloches de verre tubulées qui ferment au moyen d'un bouchon à l'émeri, mais sans huile ni graisse, ont la propriété d'absorber le gaz hydrogène qu'elles contiennent jusqu'à un certain degré de raréfaction, très probablement par suite d'une action capillaire qui est produite par les deux surfaces de verre qui se pressent l'une contre l'autre. Mais pourquoi le gaz hydrogène est-il seul soumis à cette action ? Pourquoi tout autre fluide élastique ne lui obéit-il pas? Pour pouvoir répondre à cette question, on devra admettre que tous les gaz sont composés de molécules solides entourées de chaleur ; que dans différens gaz, leur grosseur est différente ; que celles du gaz hydrogène sont les plus petites, mais que l'atmosphère de calorique qui les environne est très étendue, et que par conséquent le gaz hydrogène ne doit la propriété de passer par les fentes du verre qu'à la petitesse de ses molécules. Et dans le fait, la pesanteur

spécifique de ce gaz, sa chaleur spécifique et sa capacité de saturation, nous apprennent que ses molécules doivent être très petites et son atmosphère de calorique très grande. »

J'ai pensé qu'il était possible que le gaz oxigène de l'air ambiant pénétrât dans la fente en même temps que le gaz hydrogène, que ces deux corps se trouvant condensés dans la fente même par l'effet de la capillarité, se combinassent pour former l'eau, que cette eau s'évaporât, et que ce phénomène se reproduisît sans cesse ; je fis donc l'épreuve de cette explication de la manière suivante :



Un verre fendu *A* fut rempli d'hydrogène, et fermé sur le mercure ; j'entourai ce verre d'une cloche *B*, fermée dans le même bain de mercure. Les lettres *c*, *b b*, *a a* indiquent le niveau du mercure dans chacun des trois vases. Le niveau *c* était plus haut que le niveau *bb*, afin que l'on pût les observer tous deux avec facilité ; et le niveau *bb* était assez élevé pour que le poids du mercure contenu dans le vase *B*, le maintînt solidement dans la cuvette *aa*. Je marquai dans chacun des vases la hauteur du mercure au moyen d'un trait de lime. Dans le cas où il se serait formé de l'eau, le volume du gaz hydrogène dans le vase *A* aurait diminué, aussi bien que celui de l'air atmosphérique de la cloche enveloppante *B*. C'est ce qui n'eut pas lieu. Le mercure s'était bien élevé dans

le vase intérieur *A*, mais celui de la cloche *B* s'était abaissé, et dans toutes mes expériences, dont le nombre est très considérable, le volume du gaz hydrogène dans le verre fendu *A* avait diminué précisément autant que le volume dans la cloche *B* avait augmenté; de manière que, par le fait, il n'y avait point eu de diminution de volume, mais que seulement le gaz hydrogène avait passé du verre fendu dans l'autre.

Il n'y a donc point formation d'eau dans ce phénomène; et, comme l'a dit M. Döbereiner, le gaz hydrogène possède en effet la propriété de passer par des fissures assez petites pour ne pas permettre à d'autres gaz d'y passer. Mais il n'y a encore rien d'éclairci, car si le gaz monte dans la fente par l'effet de l'attraction capillaire du verre, quelle est la force qui le fait passer de la fente dans le gaz environnant? Cette force n'est point insignifiante, puisque dans les expériences de M. Döbereiner elle suppose une pression de trois pouces d'eau, et dans les miennes, elle équivaut presque à une pression d'un pouce de mercure.

Il ne peut venir à l'idée de l'attribuer à ce que ce gaz est plus léger que tous les autres; cependant, pour éloigner cette opinion, on a modifié l'expérience précédente de telle manière, que le verre intérieur *A* était rempli d'air atmosphérique, et le vase *B* de gaz hydrogène; dans ce cas, le volume *A* augmenta et le volume *B* diminua; il est donc évident que l'hydrogène avait passé par la fente, et de la cloche *B* dans la cloche *A*.

Après cela, on remplit de nouveau le verre intérieur *A* avec du gaz hydrogène, et la cloche *B* avec de l'acide carbonique; l'hydrogène passa encore par la fente, dans

l'acide carbonique. Comme à la température ordinaire on ne peut observer aucune action chimique du gaz hydrogène sur l'acide carbonique, cette expérience me semble aussi anéantir l'hypothèse, qu'une affinité chimique entre ces deux corps soit la cause de cette transition de l'hydrogène.

La cause qui fait ainsi sortir l'hydrogène de la fente, me paraît devoir être attribuée à un phénomène tout-à-fait semblable à celui de l'évaporation. Voici d'ailleurs une expérience qui prouve que cette force de l'évaporation peut faire équilibre à une certaine pression.



Un tube de verre *ab*, qui était ouvert à ses deux extrémités et s'élargissait par l'extrémité *b*, fut fermé par cette dernière au moyen d'une vessie humide ; par l'autre on y versa un peu de mercure, et par dessus ce mercure assez d'eau pour remplir toute la capacité du tube. On ferma l'extrémité ouverte avec le doigt, et retourna l'appareil dans un bain de mercure. Le tube se trouva alors rempli d'eau depuis la surface de la vessie jusqu'au niveau du mercure de la cuvette. Après un court espace de temps, le mercure commença à monter dans le tube, et arriva jusqu'à une hauteur de trois pouces; ainsi c'est

à une telle pression que ferait équilibre la force avec laquelle l'eau s'évaporait par la vessie.

Je suis convaincu que cette force est encore beaucoup plus puissante, et que son action ne cesse que parce que, sous une pression de trois pouces de mercure, les pores de la vessie laissent déjà passer l'air, et que même sous une pression d'un seul pouce tous les gaz peuvent passer par les fentes du verre; d'ailleurs, une pression encore moindre est suffisante pour faire écarter ces fentes. Cet élargissement de la fissure met le vase hors d'usage, ce qui rend l'expérience très difficile, en ce que l'on est obligé d'en faire un grand nombre pour avoir un petit nombre de résultats. Car toutes les fissures ne donnent pas lieu au phénomène : les unes sont trop larges, les autres trop étroites, et ne montrent pas le phénomène assez en grand; enfin un verre résiste rarement à deux expériences, parce que l'ascension du mercure est suivie d'ordinaire d'un abaissement subit qui est produit par l'élargissement de la fente.

Pour interpréter ces résultats, servons-nous de la théorie de l'évaporation. On sait qu'un gaz est par rapport à un autre ou à la vapeur d'un liquide, comme un espace vide, c'est-à-dire que son expansion n'y trouve pas plus d'obstacle; par conséquent, dans les expériences qu'on a rapportées, l'espace *B* rempli d'air atmosphérique est, pour le gaz hydrogène contenu dans la fente, comme un espace vide; c'est-à-dire, l'air atmosphérique ne s'oppose pas à la sortie de l'hydrogène, pendant qu'il s'échappe de la fissure par la force de répulsion de ses parties; le mercure devra donc monter. Il en résulte que si le verre *A* n'était pas recouvert d'une cloche, et que si

l'on conçoit que le gaz hydrogène qui s'échappe soit toujours emporté, ce gaz continuera à s'en aller jusqu'à ce que la répulsion de ses parties vienne à cesser. Mais comme, d'après la loi de Mariotte, elle va à l'infini, l'hydrogène s'échappera continuellement, et par suite le mercure montant dans le verre *A*, sa hauteur s'approchera indéfiniment de celle du baromètre. Il faut toutefois supposer que, sous cette pression, la fente résisterait, et que l'air atmosphérique ambiant ne pénètrerait point par la fente par l'effet de l'augmentation de pression. Il faut aussi admettre, dans l'expérience avec la vessie, que celle-ci résisterait, pendant l'évaporation de l'eau, jusqu'à ce que le mercure fût monté dans le tube à la hauteur actuelle du baromètre diminuée de la tension de la vapeur à la température actuelle. Si, au contraire, le verre fendu est couvert d'une cloche, l'ascension du mercure durera jusqu'à ce que l'hydrogène, dans le vase intérieur, et celui qui se trouve dans la cloche enveloppante, soient sous la même pression, sans avoir égard aux autres gaz que les deux vases peuvent encore contenir. La hauteur du mercure dans les deux cloches dépendra évidemment de la capacité des vases employés.

D'après ces considérations, il me paraît clair que le phénomène observé peut être expliqué parfaitement à l'aide de la théorie de l'évaporation, pourvu que l'on admette que certains gaz, tels que le gaz hydrogène, peuvent pénétrer dans des ouvertures très étroites, tandis que d'autres, tels que l'air atmosphérique, ne sauraient le faire. Comme nous savons de plus que les gaz ont besoin d'espaces de temps différens pour passer à travers des tubes capillaires, les pressions et les tempéra-

tures étant égales d'ailleurs, on est amené à en conclure qu'il peut y avoir des ouvertures par lesquelles il n'est plus possible à certains gaz de passer.

II. *Phénomènes de capillarité dans les liquides.*

On a déjà observé des phénomènes analogues à ceux qui précèdent dans le passage des liquides par des ouvertures capillaires. Nous savons en effet que l'eau, par exemple, passe dans des tubes étroits dans lesquels le mercure ne peut couler, sous la même pression toutefois. C'est sur ce fait que semble reposer le phénomène remarquable qu'a observé M. Fischer de Breslau, et dont il rend compte de la manière suivante dans le tome LXXII des *Annales de Chimie* de Gilbert :

« J'avais placé un jour dans une dissolution de cuivre,
« un tube de verre rempli d'eau distillée et fermé par en
« bas avec une vessie, de telle manière que la surface de
« la dissolution était d'un pouce plus élevée que l'eau
« dans le tube ; et afin de pouvoir remarquer promptement
« l'introduction du sel de cuivre de l'extérieur à
« travers la vessie, j'avais plongé un fil de fer dans l'eau.
« Je fus étonné de voir que le liquide s'était élevé dans
« le tube, et à une hauteur telle, que le niveau n'était
« pas seulement devenu le même que celui du liquide
« extérieur, mais qu'au bout de quelques semaines il
« s'était élevé jusqu'à l'ouverture supérieure du tube,
« c'est-à-dire plus de 4 pouces au-dessus du niveau de
« la dissolution. Par suite le cuivre avait été réduit par
« le fer. »

Je pensais que dans ce phénomène la dissolution de

sulfate de cuivre avait son effet, aussi bien que la dissolution de sulfate de fer provenant de la réduction de la première. Je cherchai donc à déterminer l'action de ces deux solutions sur la vessie.

Lorsqu'on met une dissolution de sulfate de cuivre dans un tube de verre fermé par son extrémité inférieure avec une vessie, et qu'on le place dans un vase contenant de l'eau distillée, au bout de quelque temps le liquide s'élève dans le tube, même dans le cas où son niveau, au commencement de l'expérience, se trouve au-dessus de celui du vase extérieur; cette hauteur au-dessus du niveau primitif est quelquefois de plusieurs pouces.

Le diamètre du tube n'a pas plus d'influence dans cette expérience que l'espèce de la vessie, car j'ai observé les mêmes phénomènes en me servant successivement d'une vessie de veau, de porc ou de bœuf. Mais les deux dissolutions dont j'ai parlé ne sont pas les seules où l'on puisse observer ces faits; ils se représentent dans des dissolutions de sels quelconques; et dans leur nombre j'en comprends plusieurs qui n'étaient pas métalliques. Néanmoins, dans les sels peu solubles, comme le sel marin, par exemple, cette ascension est moins grande; mais elle est très notable avec des sels très solubles. Que la dissolution se trouve dans le tube intérieur fermé avec la vessie, ou dans le vase plus grand où l'on place le tube, le liquide montera toujours dans celui des deux vases qui contient la dissolution, pourvu que dans l'autre il se trouve de l'eau. C'est pour cela que si l'on met l'eau dans le vase le plus étroit, on voit

son niveau primitif s'abaisser au-dessous de celui de la dissolution saline.

Cette élévation a une limite ; et si, après qu'elle a cessé d'augmenter, on examine les liquides, on trouve que tous deux contiennent du sel, et au même degré de concentration. La dissolution de cuivre se prête le mieux à cette observation, parce que l'eau se colore en même temps que l'ascension a lieu.

Tandis que j'étais occupé de ces recherches, je vis dans le *Journal de Pharmacie* (nov. 1826) que M. Dutrochet avait fait un travail détaillé sur ce sujet, et qu'il attribuait à une action électrique ce phénomène qu'il avait principalement étudié dans des liquides animaux. Cette assertion semble avoir été combattue à la première lecture de son Mémoire, et M. Ampère, qui admet aussi l'action de l'électricité, pensait, contre MM. Magendie et Poisson, que la capillarité ne pouvait jamais produire de semblables phénomènes. Cette circonstance engagea M. Poisson à faire paraître dans le journal de M. Magendie une Note dans laquelle il démontre, par des considérations théoriques, qu'ils peuvent très bien être le résultat d'une action capillaire. Cette Note fut depuis imprimée de nouveau dans les *Annales de Chimie* (mai 1827), parce que M. Dutrochet a annoncé depuis à l'Académie, dans une lettre, qu'il avait remarqué les mêmes faits dans des plaques minces et poreuses de matière inorganique.

D'après cela, j'aurais hésité à faire connaître le peu de recherches que j'ai faites, si je n'avais pas pensé qu'elles pouvaient servir à l'éclaircissement de cet important objet.

On a une explication complète du phénomène en regardant la vessie comme un corps poreux et en admettant : 1° qu'il existe une certaine force d'attraction entre les molécules des liquides différens, et 2° que des liquides différens passent plus ou moins facilement à travers la même ouverture capillaire : ainsi, que l'eau, par exemple, coule dans un tube capillaire plus facilement que le mercure.

La première hypothèse me semble surtout nécessaire pour expliquer le mélange homogène de deux liquides différens ; car, sans cette force d'attraction moléculaire, divers liquides devraient se séparer en diverses couches, d'après l'ordre de leur densité respective. On ne saurait non plus s'en passer pour concevoir la dissolution d'un corps solide dans un liquide; puisque, sans cette force, le corps solide devrait rester au fond.

Que l'on se représente maintenant un corps solide placé dans un liquide sur les molécules duquel il exerce une certaine attraction; les molécules qui entourent le corps solide seront retenues non-seulement par la force attractive qu'elles exercent l'une sur l'autre, mais aussi par celle qu'exerce sur elles le corps solide. Par la même raison, les molécules d'une dissolution d'un sel quelconque auront entre elles plus de cohésion que celles du liquide dissolvant, de l'eau, par exemple. C'est pour cela que la dissolution sera moins fluide, et passera plus difficilement que l'eau par des ouvertures très étroites, toutes choses étant égales d'ailleurs. Il en résulte que plus une dissolution est concentrée, plus elle aura de difficulté à pénétrer par des ouvertures capillaires.

Cela posé, passons à l'explication des faits qu'on a mentionnés plus haut.

La dissolution de cuivre pénètrera aussi bien que l'eau dans les pores de la vessie, et la première sortira des pores pour se mêler à l'eau, en vertu de l'attraction qu'elles exercent l'une sur l'autre, aussi bien que l'eau pour aller dans la dissolution de cuivre, et cette action durera jusqu'à ce que l'échange entre les deux liquides soit complet. De plus, comme la force qui attire l'eau dans la dissolution de cuivre est absolument la même que celle qui attire la dissolution de cuivre dans l'eau, il passerait autant de l'une que de l'autre par les pores de la vessie, et les niveaux resteraient constans, si toutes deux pouvaient pénétrer avec une égale facilité par ces pores. Or, comme cela n'a pas lieu, il faut aussi des forces différentes pour faire passer les liquides par les pores, ou bien la même force appliquée à cet effet en fera passer pendant le même temps des quantités différentes; c'est pour cela que l'eau, qui peut pénétrer plus facilement, passera en plus grande quantité dans la dissolution de cuivre. Il en résultera un changement dans les niveaux, s'il n'y a point d'autre force qui s'y oppose.

La seule chose qui pourrait empêcher l'élévation ou l'abaissement des niveaux, serait la pesanteur en vertu de laquelle le liquide le plus élevé tend à se mettre de niveau avec le liquide extérieur en passant par la vessie. Mais l'expérience suivante fait voir combien est insignifiante l'action de cette force.

Un tube dont une des extrémités était fermée avec une vessie fut rempli d'un liquide et placé dans un verre

qui contenait le même liquide, de manière que le niveau dans le tube se trouvait de sept pouces élevé au-dessus de celui du verre. Sous cette pression, le niveau, au bout de quinze jours, s'abaissa, dans un tube, de 1 pouce et demi, et dans trois autres, au contraire, il ne baissa que d'un demi pouce. Cette diminution pourrait être attribuée seulement à l'évaporation. Il en résulte que, dans ces phénomènes, l'action de la pesanteur peut être considérée comme nulle.

Comme une dissolution plus concentrée doit passer par des ouvertures étroites plus difficilement qu'une autre moins concentrée, il était à prévoir qu'en employant des dissolutions d'inégale concentration, la plus concentrée aurait un niveau plus élevé; c'est ce que confirma complètement l'expérience. Je pris, par exemple, dans le tube, une dissolution concentrée d'acétate de potasse, et dans le verre extérieur une faible dissolution de sulfate de la même base; le niveau dans le tube de l'acétate s'éleva de 1 pouce et demi; ayant mis, au contraire, du sulfate de potasse concentré dans le verre extérieur, l'acétate de potasse ne monta que d'un quart de pouce. Je ne remarquai de même qu'une très petite élévation de l'acétate de potasse en employant deux dissolutions étendues de la même quantité d'eau. Pour faire l'expérience inverse, je mis de l'acétate de potasse en dissolution concentrée dans le vase extérieur, et le sulfate de potasse peu concentré dans le tube intérieur; dans ces deux cas, les deux dernières dissolutions prirent un niveau inférieur; dans le cas où l'on se servit d'une faible dissolution de sulfate, l'abaissement se fit dans un temps incomparablement plus court

qu'avec une dissolution concentrée. Ce phénomène se montre non-seulement lorsqu'on emploie des dissolutions différentes, mais encore avec des dissolutions du même sel à des degrés de concentration différens. Ainsi le niveau s'éleva dans tous les tubes dans lesquels se trouvait une dissolution concentrée d'acétate de potasse, aussitôt qu'on les plaçait dans une dissolution du même sel étendue de huit parties d'eau.

Ce serait ici le cas de faire mention d'une observation de Parrot. « Si l'on remplit d'alcool un petit vase de verre aussi complètement que possible, et qu'on le ferme avec un morceau de vessie de bœuf qu'on a d'abord bien ramolli dans l'eau, puis qu'on renverse cet appareil dans un verre d'eau, au bout de quelques heures, et malgré la résistance de la vessie, une grande quantité d'eau pénètrera dans l'alcool, et cette vessie s'enflera à tel point que, si on la pique avec une épingle, on aura un jet de plusieurs pieds de haut. La cause est dans l'affinité de l'alcool pour l'eau, en vertu de laquelle le premier s'empare des molécules d'eau engagées dans la vessie qui sont le plus près de lui, et oblige ainsi la molécule qui suit immédiatement à prendre la place de celle que l'alcool a enlevée : de là vient cette espèce de réplétion du vase qui contient l'alcool. On peut renverser l'expérience, et placer le petit verre, après l'avoir rempli d'eau, dans un vase plus grand contenant de l'alcool. »

J'ai répété cette expérience, qui fait voir que les dissolutions salines ne sont pas les seules qui aient plus de difficulté que l'eau à traverser les ouvertures capillaires,

mais que les liquides de toute espèce possèdent cette propriété à des degrés très différens.

Je ne saurais décider si ce phénomène, aussi bien que celui qu'a observé M. Sömmering sur la concentration de l'eau-de-vie dans des peaux animales, doit être mis au nombre de ceux dont on vient de parler, ou s'il faut l'expliquer en disant que l'eau peut dissoudre certains principes constituans de la peau que l'eau-de-vie ne peut attaquer. On peut, en effet, se représenter la vessie comme un tissu qui est complètement pénétré par une dissolution aqueuse concentrée. L'eau de cette dissolution s'évapore à la surface extérieure de la vessie, tandis que la substance qui était dissoute enlève à l'eau-de-vie de nouvelle eau pour se redissoudre (1).

Il semblerait, au premier coup d'œil, que les phénomènes de M. Fischer sont en contradiction avec ceux que nous avons rapportés ; car, d'après lui, la dissolution métallique se trouvant dans le vase extérieur, et l'eau avec la lame de métal qui doit réduire l'autre dans le tube intérieur, le niveau le plus haut se trouve dans le tube qui contient l'eau. Dans ce cas, il passera aussi une partie de la dissolution de cuivre du côté de l'eau ; cette dissolution y sera changée en dissolution de fer (si le métal réducteur est du fer), et il arrivera un point où les deux liquides extérieur et intérieur auront un égal

(1) On pourrait peut-être expliquer de la même manière les faits qui précèdent, puisque Chevreul a fait voir (*Ann. de Chimie*, t. XIX, p. 51) que les peaux animales absorbent plus d'eau pure que d'eau salée, et qu'elles ne s'amollissent pas dans une dissolution de sel.

degré de concentration; à partir de ce point, les deux dissolutions de fer et de cuivre feront un échange continuel jusqu'à ce que toute celle de cuivre se soit changée en dissolution de fer; mais on ne conçoit pas pourquoi a lieu l'élévation de niveau.

Pour en trouver la cause, on prit plusieurs tubes qu'on ferma par une de leurs extrémités avec un morceau de vessie; dans chacun d'eux on mit une lame de fer et de l'eau, puis on les plongea dans une dissolution de cuivre. Dans les tubes où le fer touchait la vessie, le niveau s'éleva; dans d'autres où le contact n'avait pas lieu, il n'y eut point d'élévation de niveau. La même chose arriva en se servant de l'acétate de plomb et de zinc pour métal réducteur. Cependant il se forma dans ceux des tubes où le zinc ne touchait pas la vessie, un précipité de plomb métallique qui finit par venir en contact avec la vessie; alors le plomb commença aussi à se réduire dans la dissolution extérieure, et en même temps le niveau s'éleva dans le tube.

On voit, d'après cela, que l'élévation de niveau n'a lieu que lorsque le métal de la dissolution est mis à nu dans le vase extérieur. Alors l'acide et l'oxigène du métal sont forcés de passer par les pores de la vessie du côté du métal réducteur, et c'est ainsi qu'il se produit dans le tube intérieur une dissolution de ce dernier; comme elle continue toujours à se former et par conséquent à se concentrer, l'autre, au contraire, diminue et devient de plus en plus faible; de sorte que ce phénomène rentre entièrement dans le cas de ceux dont on a donné plus haut l'explication.

En résumé, les expériences qu'on vient de décrire me

semblent démontrer que l'ascension des liquides par les pores d'une vessie est un phénomène de capillarité et nullement d'électricité, et qu'on peut parfaitement en expliquer toutes les circonstances, en admettant que les divers liquides ont des aptitudes diverses à passer par des ouvertures capillaires.

(*Poggendorff's Annal.*, t. x, 153.)

Recherches *sur la Composition élémentaire de plusieurs Principes immédiats des Végétaux;*

Par J. Pelletier.

La détermination de la composition élémentaire d'un principe immédiat organique est le complément nécessaire de son histoire. Elle seule, en faisant connaître la nature et la proportion de ses élémens, peut faire prononcer avec assurance sur la réalité de son existence. Sans une *analyse ultime*, donnant toujours les mêmes résultats, soit pour la nature des élémens, soit pour la proportion dans laquelle ils se trouvent combinés, on ne peut assurer qu'on a trouvé une substance pure, exempte de tout mélange et véritablement nouvelle.

Il est vrai que les mêmes conditions pourraient se rencontrer dans l'analyse d'une combinaison à proportion définie, mais ces sortes de combinaisons sont assez rares dans la nature et résistent peu souvent à l'action ménagée et bien entendue des divers agens chimiques qu'on peut employer pour les dissocier.

Un autre avantage incontestable que présente l'analyse élémentaire des principes immédiats organiques, est celui de donner aux chimistes un moyen infaillible de s'assurer de la vérité des théories à l'aide desquelles ils expliquent les changemens qu'éprouvent les substances organiques soumises à l'action des agens chimiques. Une matière végétale, par exemple, traitée par l'acide nitrique, se convertit en un acide particulier : est-ce par l'addition d'une certaine quantité d'oxigène à cette substance qui doit alors être considérée comme un radical? est-ce par la soustraction d'une certaine quantité d'hydrogène ou de carbone? Une certaine portion de l'azote de l'acide nitrique passe-t-elle dans la matière végétale? Voilà ce qu'on ne peut décider avec certitude qu'à l'aide de l'analyse élémentaire. Cette analyse est, en chimie organique, la clef de toute théorie et la règle de tout principe. Depuis long-temps persuadé de la justesse de ces considérations, j'avais résolu de ne jamais publier de travail sur l'analyse végétale sans y joindre les résultats que m'aurait offerts l'analyse élémentaire des principes immédiats que j'aurais obtenus, et j'ai suivi cette règle dans mon dernier Mémoire sur l'opium; mais cette résolution m'imposait encore une autre tâche. Depuis plus de vingt ans que je me livre à des recherches chimiques plus spécialement relatives à l'analyse des végétaux, j'ai eu le bonheur d'enrichir la science d'un certain nombre de principes immédiats qui, pour ainsi dire tous, ont été reconnus et admis par les chimistes auxquels nous devons des traités complets de la science, tant j'avais mis de soin à décrire et à caractériser ces matières. Toutefois, il manquait à ces substances le sceau de l'a-

nalyse élémentaire. J'entrepris ce long travail, d'abord sur les alcalis végétaux, conjointement avec M. Dumas qui, déjà possesseur de quelques matériaux sur les compositions des alcalis organiques, voulut bien se joindre à moi pour en faire l'analyse ultime. L'Académie se rappellera peut-être le Mémoire qu'en l'année 1822 nous eûmes l'honneur de lui soumettre sur cet objet; pour moi, je n'oublierai jamais l'accueil favorable qu'elle a daigné lui faire. Toutefois nous ne nous étions occupés que des alcalis végétaux : un assez grand nombre de principes immédiats, à la découverte desquels j'avais participé, restait encore à déterminer dans leurs élémens. C'est ce travail complémentaire que je présente aujourd'hui à l'Académie, avec l'espoir qu'elle le regardera aussi d'un œil favorable, quoiqu'il n'offre pas, comme le premier, la garantie de l'habile chimiste qui s'était joint à moi.

Pour ôter à ce Mémoire une partie de l'aridité que présente à la lecture une dissertation de ce genre, dans laquelle de longues et nombreuses expériences se réduisent à quelques chiffres, on me permettra, j'ose l'espérer, de faire précéder l'exposé de mes recherches sur chacune des substances que j'ai expérimentées, de quelques mots sur leur histoire, sur les précautions à prendre pour les obtenir pures, et lorsqu'il y aura lieu, sur quelques observations nouvelles relatives à leurs propriétés.

Je crois aussi devoir prévenir, pour éviter des détails de manipulation, que le mode d'analyse que j'ai suivi a presque toujours été basé sur la méthode de M. Gay-Lussac; que j'ai presque toujours employé les appareils

inventés ou perfectionnés par ce grand chimiste, toutefois avec quelques modifications que l'usage et l'expérience m'ont mis à même d'apporter dans ce genre de recherches, pour lesquelles aussi l'adresse et l'habileté de M. Couerbe, mon élève et mon ami, ont été mises en quelque sorte à contribution. Je dois aussi prévenir que généralement, avant de les analyser, je desséchais les matières dans le vide à une température de 100 à 120 degrés, suivant leur nature. J'entre en matière.

De l'Aricine.

J'ai donné le nom d'aricine à une base salifiable organique, cristallisable, que j'ai découverte avec M. Coriol en 1829 par une circonstance assez singulière. Un différent s'était élevé entre deux négocians de Bordeaux, relativement à la qualité d'une partie de quinquina venue du Pérou; l'écorce avait les caractères du quinquina jaune, mais on prétendait qu'elle ne donnait pas de quinine. Je fus prié d'en faire l'analyse. Dans cette opération, au lieu de quinine ou même de cinchonine, j'obtins une base salifiable qui avait des caractères tout particuliers, que je fis connaître dans un Mémoire que je lus à l'Académie de Médecine, conjointement avec M. Coriol, qui alors coopérait aux travaux chimiques de mon laboratoire.

Je ne reviendrai pas ici sur les propriétés de l'aricine, et je passerai de suite à son analyse élémentaire. Toutefois, comme j'avais annoncé, au nombre de ses propriétés, celle de former avec l'acide sulfurique une combinaison qui, plus soluble à chaud qu'à froid, se prenait en gelée par le refroidissement, je dois ajouter que, pour obte-

nir ce résultat, il faut que la liqueur soit neutre au tournesol; mais si on ajoute un excès d'acide, il se forme un autre sulfate qui cristallise en aiguilles aplaties; la cinchonine, au contraire, cristallise avec l'acide sulfurique dans des liqueurs sensiblement neutres.

Passant à l'analyse de l'aricine, nous trouvons que cette matière offre la composition suivante :

Aricine.

Analyse directe.		Composit. atomique.	Résultats calculés.
Carbone ...	71,00	20	70,93
Hydrogène .	7,00	24	6,95
Azote	8,00	2	8,21
Oxigène ...	14,00	3	13,96

Si nous comparons maintenant la composition de l'aricine à celle de la cinchonine et à celle de la quinine, en nous reportant aux dernières analyses de ces substances faites par M. Liebig, nous serons frappés d'un rapport qui existe entre ces trois matières, et nous verrons qu'on peut représenter leur composition par un radical commun uni à 1, 2, 3 atomes d'oxigène. Ce radical serait $C^{20} H^{24} A^{2}$ (1), et nous aurions :

$$(C^{20} H^{24} Az^{2}) + O = \text{Cinchonine.}$$
$$(C^{20} H^{24} Az^{2}) + O^{2} = \text{Quinine.}$$
$$(C^{20} H^{24} Az^{2}) + O^{3} = \text{Aricine.}$$

---

(1) Il faut cependant admettre que dans la cinchonine il y a deux atomes d'hydrogène de plus que n'en indique l'expérience directe de M. Liebig.

La cinchonine, la quinine et l'aricine seraient donc trois degrés d'oxidation de la même substance, et cela expliquerait pourquoi il faut plus d'acide pour saturer l'aricine que pour saturer la quinine et la cinchonine; cela ferait aussi concevoir comment il se peut faire que dans le même végétal on peut trouver deux bases salifiables, comme je l'ai, le premier, découvert et démontré par l'analyse des quinquinas, qui renferment à la fois de la quinine et de la cinchonine.

De l'Ambréine, de l'Acide Ambréique et de l'Acide Cholestérique.

Les importans travaux de M. Chevreul sur les corps gras nous ont fait connaître une matière grasse d'une nature particulière, qui se distingue des autres principes gras par la propriété bien remarquable de ne pouvoir être saponifiée et de n'éprouver aucune dissociation de ses élémens par l'action des alcalis, ces agens généralement si puissans sur les corps gras. C'est la cholestérine qui est la base des calculs biliaires humains. Analysant depuis l'ambre gris, cette matière d'un prix si élevé, conjointement avec M. Caventou, je découvris une matière analogue à la cholestérine, et qui forma la seconde espèce du genre; je dis une matière analogue, car l'ambréine et la cholestérine diffèrent entre elles par quelques propriétés; mais l'une et l'autre résistent à l'action des alcalis. Le point de fusion de ces deux matières suffirait seul pour les distinguer, puisque l'ambréine se fond à 36° c., tandis que la cholestérine ne se liquéfie qu'au 137° c. On peut d'ailleurs voir dans

notre Mémoire toutes les différences qui existent entre ces deux substances.

M. Chevreul, qui ne laisse rien sortir d'imparfait de sa plume, n'avait pas négligé de faire connaître la composition élémentaire de la cholestérine, celle de l'ambréine n'était pas connue.

Il résulte de mes recherches qu'elle est composée comme il suit :

	Analyse directe.	Atomes.	Analyse calculée.
Carbone . . .	83,37	33	83,38
Hydrogène .	13,32	65	13,30
Oxigène . . .	3,31	1	3,32

Si l'on compare l'analyse de l'ambréine, telle que nous venons de la présenter, à celle de la cholestérine par M. Chevreul, on trouvera que l'ambréine contient un peu plus d'hydrogène, ce qui pourrait expliquer sa plus grande fusibilité et sa plus grande solubilité dans l'alcool.

Une autre considération se présente ici ; elle est relative à la petite quantité d'oxigène que contiendrait l'ambréine ; or, comme par la méthode de M. Gay-Lussac, que j'ai suivie dans cette analyse, l'oxigène est déterminé par déduction, la plus faible perte dans l'évaluation de l'acide carbonique et de l'eau ferait disparaître cette faible quantité d'oxigène, et réduirait l'ambréine à n'être formée que d'hydrogène carboné dans un état particulier de condensation ; mais ce qui me fait hésiter à adopter cette opinion, c'est l'analogie qui existe entre l'ambréine et la cholestérine. Or, dans la cholestérine, M. Chevreul a aussi trouvé de l'oxigène. Je dois aussi dire que le naphte, dans lequel on a fait dissoudre de

l'ambréine, n'est plus aussi propre à la conservation du potassium.

La cholestérine et l'ambréine traitées par l'acide nitrique donnent lieu à deux acides différens, que M. Caventou et moi avons fait connaître. Nous avons particulièrement étudié l'acide cholestérique, et nous avons non-seulement décrit ses propriétés et celles de plusieurs de ces combinaisons, mais les sels qu'il forme avec la baryte et la strontiane ont été analysés par nous avec quelque soin ; je rappelle cette circonstance, parce qu'en partant de l'analyse d'un cholestérate, et la combinant à l'analyse directe de l'acide cholestérique, j'établirai d'une manière plus certaine la composition de cet acide.

L'expérience directe me donne, pour la composition élémentaire de l'acide cholestérique, les nombres suivans :

Carbone........	54,93
Azote..........	4,71
Hydrogène......	7,01
Oxigène........	33,35

Reportons-nous maintenant à l'analyse du cholestérate, et particulièrement du cholestérate de strontiane, que nous avons trouvé composé de :

Acide cholestérique......	100
Strontiane.............	36,98

Nous trouvons que l'oxigène de l'acide est à celui de la base comme 6 est à 1, ce qui nous indique qu'il doit y avoir six atomes d'oxigène dans l'acide cholestérique. Partant de cette seconde donnée, nous arrivons à fixer

comme il suit la composition atomique de l'acide cholestérique :

Carbone......	13 atomes	=	993,694
Azote........	1	=	88,518
Hydrogène....	20	=	124,800
Oxigène......	6	=	600,012
	Le poids atomique	=	1807,024

L'analyse de l'acide cholestérique calculée en centièmes d'après ces données est :

Carbone......	54,99
Azote........	4,89
Hydrogène....	6,96
Oxigène......	33,20

nombres qui diffèrent fort peu de ceux trouvés par l'expérience.

L'acide ambréique qui résulte de l'action de l'acide nitrique sur l'ambréine, diffère de l'acide cholestérique par des propriétés que nous avons relatées dans le Mémoire dont il a déjà été fait mention, et sur lesquelles nous ne croyons pas devoir revenir. Je relaterai ici sa composition déterminée par l'analyse directe :

	Analyse directe.	Composit. atomique.	Analyse calculée.
Carbone....	51,942	21	51,96
Azote......	8,505	3	8,59
Hydrogène..	7,137	35	7,07
Oxigène....	32,416	10	32,37

L'existence de l'azote dans des acides provenant de la réaction de l'acide nitrique sur des substances organiques

non azotées est une chose remarquable et entièrement nouvelle. Jusqu'ici le petit nombre d'acides azotés connus provenant de l'action de l'acide nitrique sur une matière organique, étaient formés par des substances qui contenaient elles-mêmes de l'azote, de sorte qu'on ne pouvait dire qu'il y eût passage de l'azote de l'acide nitrique dans la substance végétale. Ici, ce passage est démontré : la matière organique étant dépourvue d'azote, celui-ci doit nécessairement provenir de l'acide nitrique. Je dois cependant dire que M. Couerbe a trouvé dernièrement un acide dans lequel cette circonstance se présente, c'est l'acide qui se forme lorsque l'on soumet la méconine à l'action de l'acide nitrique, acide qui cristallise en belles aiguilles, et jouit de propriétés particulières, etc. Toutefois M. Couerbe n'avait pas remarqué que son acide faisait exception, et ouvrait ainsi une carrière d'observations nouvelles.

De l'Acide Anchusique.

Je donne le nom d'acide anchusique à la matière colorante de l'orcanette (*anchusa tinctoria*) que le premier j'ai fait connaître dans un Mémoire lu à l'Institut, en 1818, parce que cette matière jouit de propriétés acides dans un degré très prononcé. Elle est rouge par elle-même, mais toutes ses combinaisons sont d'un bleu dont la teinte est variable. Quelques-unes sont d'un bleu magnifique.

L'acide anchusique est une sorte d'acide gras soluble dans l'alcool et l'éther ; mais ce qu'il offre de très remarquable, c'est que les combinaisons neutres qu'il

forme avec les alcalis et les oxides terreux sont solubles dans l'alcool et l'éther. L'anchusate de magnésie présente ce phénomène d'une manière très marquée; c'est, à ma connaissance, le seul acide dont les combinaisons avec les bases dites terreuses soient solubles dans l'éther. Une autre propriété de la matière colorante de l'orcanette et qui m'avait échappé dans mon premier Mémoire, c'est celle de pouvoir se sublimer. Quand on la chauffe avec précaution, elle répand des vapeurs d'un rouge violet ayant quelque analogie avec celle de l'iode; ces vapeurs sont extrêmement piquantes, et rappellent celles du sélénium en combustion; par le refroidissement, elles se condensent en flocons très légers. Je crois cependant devoir faire remarquer que le point où l'acide anchusique se volatilise et celui où il se décompose sont très rapprochés, de sorte qu'il est difficile de sublimer de fortes quantités d'acide anchusique. Quoi qu'il en soit, la volatilité de l'acide anchusique étant constatée, on peut par cela même la placer au rang des matières organiques du premier ordre, à côté de l'indigo et de l'alisarine.

Je n'examinerai point ici l'acide anchusique dans ses combinaisons, ce sera le sujet d'un travail subséquent et qui pourra présenter quelque intérêt; mais je sortirais du cercle que je me suis tracé, et je me hâte d'y rentrer en exposant le résultat de mes recherches sur l'acide anchusique, que je trouve composé comme il suit :

	Analyse directe.	Compos. atom.	Résultats calculés.
Carbone......	71,178	17	71,23
Hydrogène....	6,826	20	6,84
Oxigène......	21,996	4	21,91

De la Santaline.

J'ai donné le nom de santaline à la matière colorante du santal rouge (*plerocampus santalinus*). L'examen de cette matière a fait l'objet d'un des premiers Mémoires que j'ai eu l'honneur de lire à l'Académie des Sciences ; je renvoie à ce Mémoire pour tout ce qui a rapport à l'obtention de la santaline et à l'énumération de ses propriétés ; je relaterai seulement ici un fait qui m'a paru remarquable. La dissolution de la santaline dans l'éther sulfurique ne se fait pas instantanément, elle n'a lieu que par un contact prolongé, et la solution, au lieu d'être rouge comme dans l'alcool, est orangée et même jaune si l'on agit sous le contact de l'air. Par l'évaporation spontanée de l'éther à l'air libre, on obtient la matière colorante d'un rouge superbe ; si on évapore promptement l'éther dans le vide, la couleur est beaucoup moins intense, souvent même elle est entièrement jaune. On remarque aussi que tellement privé d'eau que soit l'éther que l'on emploie, et bien que la santaline ait été parfaitement desséchée, il reste toujours de l'eau après l'évaporation de la teinture éthérée ; il arrive même souvent qu'on obtient de la glace lorsque l'évaporation de l'éther se fait rapidement sous la cloche de la machine pneumatique. Comment expliquer ces phénomènes ? On serait tenté de croire qu'en se dissolvant dans l'éther, la santaline perdrait une portion de son oxigène, qu'il se formerait de l'eau aux dépens de l'hydrogène de l'éther, et qu'ensuite la santaline, par son exposition à l'air, reprendrait toute l'intensité de sa cou-

leur en absorbant de l'oxigène. Du reste, pour donner cette explication avec quelque confiance, il faudrait d'autres faits à l'appui. Nous ne sommes plus au temps où l'on hasardait des théories spécieuses à l'aide du prestige des images et du charme de la diction.

Quelques chimistes regardent la santaline comme une matière résineuse. Ses propriétés, selon moi, ne permettent point de faire cette assimilation. D'ailleurs il y a tant de différence dans les propriétés et la composition des diverses substances que l'on nomme résines, qu'il faudrait avant tout s'expliquer sur elles. Je serais plutôt porté à ranger la santaline parmi les substances colorantes acides, en raison de son affinité pour les bases salifiables. Je reste d'ailleurs convaincu que la santaline, préparée avec soin, d'après le procédé que j'ai indiqué dans mon premier mémoire, est une substance *sui generis* dont la composition est assez simple, comme je m'en suis assuré par les recherches dont je rapporte ici les résultats.

	Analyse directe.	Composit. atomique.	Résultats calculés.
Carbone.....	75,03	16	75,36
Hydrogène...	6,37	16	6,15
Oxigène.....	18,60	3	18,48

On pourrait représenter la composition de la santaline par la formule suivante :

$$4\,(C^4H^4) + O^3.$$

De la Carmine.

La carmine est le principe colorant de la cochenille ; ce n'est qu'en 1818 que cette matière importante a été

obtenue isolée par M. Caventou et par moi. La découverte de ce principe et l'étude de ses propriétés nous ont mis à même de pouvoir expliquer la préparation du carmin et les opérations nombreuses de l'art de la teinture en écarlate et en cramoisi. Ce grand travail a été soumis à l'Académie des Sciences, qui a bien voulu en ordonner l'impression dans le recueil de ses mémoires.

La carmine obtenue par le procédé indiqué dans notre premier travail a été, avant d'être soumise à l'analyse, desséchée sous le vide à l'aide d'une douce chaleur pour la débarrasser des dernières traces d'alcool et d'éther. Nous avons déterminé ensuite sa composition en la brûlant par le deutoxide de cuivre.

	Analyse directe.	Composit. atomique.	Résultats calculés.
Carbone.....	49,33	16	49,43
Hydrogène...	6,66	26	6,65
Azote.......	3,56	1	3,57
Oxigène......	40,45	10	40,42

Nous devons avouer qu'il nous reste quelques doutes sur la vraie composition de la carmine, et que nous ne serions pas étonné que celle que nous avons analysée retînt un peu d'eau, parce qu'il est très difficile de la dessécher sans l'altérer. Je me propose d'y revenir, et surtout de l'examiner dans quelques-unes de ses combinaisons.

De la Chlorophylle.

J'avais donné le nom de chlorophylle à la substance à laquelle paraissait être due la couleur des feuilles et des jeunes tiges des végétaux, matière qu'on désignait sous

le nom de matière verte des végétaux, résine verte, etc. Dans un Mémoire sur cette substance, j'avais fait connaître plusieurs de ses propriétés qui n'avaient pas encore été signalées, mais je n'en avais pas présenté l'analyse élémentaire. Cette tâche me restait à remplir; or, en préparant de la chlorophylle pour l'analyser, j'ai reconnu que cette matière ne pouvait plus être considérée comme un principe immédiat des végétaux, et que les moyens d'analyse qui sont maintenant à notre disposition permettaient d'en séparer plusieurs substances. Déjà M. Berzelius, dans son *Traité de Chimie*, place la chlorophylle à la suite de la cire, sous le nom de cire verte des végétaux; *mais*, dit M. Berzelius, *la première question qui se présente est de savoir si la couleur appartient à la cire ou si elle est, comme l'indigo, une matière colorante particulière combinée avec la cire.* Or, mes dernières recherches m'ont déjà fait voir que la cire fait partie de la chlorophylle, mais ne la constitue pas entièrement; que cette cire peut être obtenue blanche et friable quand elle est séparée d'une huile verte qui lui est est unie dans la matière verte des feuilles. Mais la couleur verte est-elle propre à l'huile, ou bien est-elle due à une matière que l'huile tiendrait en dissolution; c'est ce que je recherche, mais que je n'ai point encore déterminé.

D'après ce qui précède, j'ai dû abandonner l'analyse élémentaire de la chlorophylle, elle ne sera applicable qu'aux principes véritablement immédiats que j'en pourrai retirer.

De l'Olivile.

L'olivile est un principe immédiat des végétaux que

j'ai découvert en 1816, en faisant l'analyse d'un suc concret qui, dans les contrées les plus méridionales de l'Italie, exsude du tronc des oliviers. En Calabre, ce suc porte le nom de gomme de Lecce, nom d'une ville de cette contrée. Cette prétendue gomme était connue des anciens, qui l'employaient dans le traitement des blessures.

L'olivile ne peut être confondue avec aucune autre substance végétale, et tous les chimistes modernes l'admettent au nombre des principes immédiats des végétaux, en raison des propriétés singulières qu'elle présente, propriétés que j'ai fait connaître dans un Mémoire spécial.

Pour l'obtenir, on épuise la *gomme d'olivier* par de l'éther sulfurique qui enlève une matière résineuse. La partie non dissoute est reprise par de l'alcool absolu qui ne dissout que l'olivile; on obtient celle-ci en cristaux irréguliers par l'évaporation spontanée de l'alcool.

La composition élémentaire de l'olivile n'avait jamais été déterminée, c'est une des premières dont je me suis occupé depuis l'analyse des alcalis organiques. Je présente ici la moyenne de trois analyses qui ne différaient que dans la 2e décimale.

Olivile.

Carbone......	63,84
Hydrogène....	8,06
Oxigène......	28,10

Cette analyse nous conduit à la composition atomique suivante :

Carbone......	6 atomes	= 63,91
Hydrogène....	9 atomes	= 7,85
Oxigène......	2 atomes	= 27,99

De la Sarcocoline.

La sarcocoline, découverte par Thomson, n'est pas généralement admise par les chimistes comme principe immédiat des végétaux; toutefois, ayant eu occasion de faire l'analyse de la sarcocole, d'où on la retire, j'ai cru devoir, par suite de mes recherches, adopter l'opinion du chimiste anglais sur la nature particulière de la sarcocoline. La substance avec laquelle elle paraît avoir le plus d'analogie est l'olivile; cependant, en comparant ces deux substances, on voit qu'elles diffèrent essentiellement l'une de l'autre.

Pour obtenir la sarcocoline, il faut traiter la sarcocole (suc propre du *pœnea mucronata*) par l'éther sulfurique pour enlever une matière résineuse, dissoudre la sarcocoline dans l'alcool absolu, qui l'abandonne par évaporation.

La sarcocoline est soluble dans l'eau, plus à chaud qu'à froid; sa solution faite dans l'eau bouillante devient laiteuse par le refroidissement; elle est soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther, ne cristallise dans aucune circonstance. Traitée par l'acide nitrique, elle se change en acide oxalique. Le résultat de son analyse indique qu'elle est plus oxigénée que l'olivile.

Sarcocoline.

	Analyse directe.	Composit. atomique.	Résultats calculés.
Carbone.....	57,15	13	57,39
Hydrogène...	8,34	23	7,94
Oxigène.....	34,51	6	34,65

Du Piperin.

Le piperin est une substance cristalline particulière que l'on trouve dans plusieurs espèces de fruits du genre *Piper*. Il a été découvert par le célèbre physicien Oersstedt, qui à cette époque se livrait aussi à des travaux chimiques. En ce temps, la découverte des alcalis végétaux faisait quelque bruit; un alcali nouveau signalé dans le poivre devait piquer ma curiosité; je voulus l'obtenir pour en déterminer la capacité de saturation, et en former des combinaisons salines. Je me livrai donc à des recherches qui bientôt me convainquirent que le piperin n'était pas une base salifiable; c'est pour cette raison que dans notre mémoire sur la composition élémentaire des alcalis végétaux, M. Dumas et moi nous ne fîmes nullement mention de cette substance.

Pour obtenir le piperin, on peut indifféremment suivre le procédé que j'ai indiqué dans mon analyse du poivre ou celui décrit par M. Poutet; ce dernier procédé donne le piperin plus facilement débarrassé de matière grasse.

Dans mon Mémoire sur le poivre, et seulement d'après quelques essais, j'avais annoncé que le piperin n'était formé que d'oxigène, d'hydrogène et de carbone,

qu'il ne contenait point d'azote; cette assertion semblait être confirmée par les analyses quantitatives que M. Gobel d'une part, et M. Henri fils de l'autre, ont publiées dans ces derniers temps; cependant je suis obligé de revenir sur ce point; dans toutes les analyses que je viens de faire du piperin, quel que soit le procédé que j'ai suivi pour le préparer, quelle que soit la méthode d'analyse que j'ai suivie, et par le procédé de M. Gay-Lussac et par celui de M. Liebig, j'ai toujours trouvé 4 pour cent d'azote. En distillant du piperin à vase clos, j'obtiens aussi toujours du carbonate d'ammoniaque. En définitive, voici la composition du piperin d'après celles de mes analyses qui m'ont paru mériter le plus de confiance :

	Analyse directe.	Composit. atomique.	Résultats calculés.
Carbone....	70,41	20	70,54
Hydrogène..	6,80	24	6,91
Azote......	4,51	1	4,08
Oxigène....	18,28	4	18,45

Si l'on considère la composition élémentaire du piperin en la comparant à celle des alcalis du quinquina, on est frappé d'un singulier rapport de composition qui existe entre ces substances. Le piperin ne diffère de l'aricine, le plus oxidé de ces alcalis, que par un atome d'oxigène en plus et un atome d'azote en moins.

Sur *la Dimorphie de l'Acide arsénieux ;*

Par M. F. W¨hler.

La propriété de cristalliser sous deux formes diverses, et qui ne se dérivent pas l'une de l'autre, n'a été jusqu'à présent observée que dans un petit nombre de corps. Parmi les corps simples on la rencontre dans le soufre, qui a donné le premier exemple de dimorphie, et maintenant encore il est le seul de cette classe, si l'on n'admet pas que le diamant et le graphite soient des formes dimorphes du carbone. Parmi les oxides, l'acide titanique paraît être dimorphe dans le rutile et dans l'anatase. Parmi les sulfures métalliques, le persulfure de fer a pour formes dimorphes celles de la pyrite et du fer sulfuré blanc. Parmi les sels, nous trouvons cette propriété aux sulfates de magnésie, de zinc et de nickel, ainsi qu'au mellitate d'ammoniaque; enfin, parmi les substances minérales de cette classe, le carbonate de chaux présente, sous forme de l'arragonite et du spath calcaire, un exemple bien constaté de cette transposition de molécules.

Dans tous les cas où l'on peut produire artificiellement cette transition d'une forme à une autre, ce phénomène se manifeste par la perte de transparence des cristaux, parce qu'alors le cristal d'une forme se trouve changé en un aggrégat de beaucoup d'individus de l'autre forme. Il y a déjà long-temps qu'on avait observé cette propriété, de devenir opaque, dans l'acide arsénieux

vitreux, et parmi toutes les hypothèses que l'on a faites sur la cause de ce changement, la plus vraisemblable paraît être celle qui l'attribue à une transposition dimorphe des molécules.

Que cette explication soit exacte ou non pour l'arsenic vitreux, toutefois il résulte avec certitude des observations suivantes, qu'en effet l'acide arsénieux peut cristalliser sous deux formes diverses et non dérivées l'une de l'autre.

Parmi les produits d'une fabrique de bleu de cobalt, je trouvai une substance cristalline qui n'avait pas la moindre ressemblance avec l'acide arsénieux ordinaire, et qui cependant en avait toutes les propriétés chimiques.

Cette matière avait été trouvée en quantité considérable dans un four à griller le cobalt, et de la manière dont elle s'y trouvait placée, on pouvait conclure qu'elle était formée par sublimation. Les masses consistaient en cristaux bien distincts et agglomérés.

Ces cristaux, dont la plupart ont une ligne de longueur, sont incolores, transparens, et possèdent un éclat nacré à un haut degré, qui, combiné à une forme mince et aplatie, leur donne la plus grande ressemblance avec des cristaux minces de stilbite. Ils sont flexibles comme le sulfate de chaux cristallisé, et on les peut cliver facilement dans le sens de leur face principale. Ils forment des tables hexagonales tellement minces, qu'elles ne permettent pas qu'on les mesure avec exactitude; cependant il est facile de se convaincre que leur forme ne peut pas être réduite au système régulier, auquel appartient, comme on le sait, l'acide arsénieux ordinaire cristallisé en octaëdres. La différence des caractères ex-

térieurs de ces deux substances se manifeste d'une manière d'autant plus frappante, que l'on voit çà et là sur les cristaux mêmes de la variété anomale, des cristaux isolés et bien déterminés d'acide arsénieux octaëdrique.

Si cette diversité de forme est évidente, l'identité des autres propriétés de ces deux modifications de l'acide arsénieux n'est pas moins clairement démontrée, surtout par le fait du changement de la modification anomale en octaëdres et tétraëdres, toutes les fois qu'on essaya de la faire recristalliser, soit par la sublimation, soit de sa dissolution dans de l'eau ou de l'acide hydrochlorique. Jamais on ne réussit à reproduire la forme prismatique; aussi faut-il attendre qu'un heureux hasard nous découvre les conditions nécessaires pour sa production, puisque les conditions qui ont donné lieu à sa formation dans le fourneau nous sont inconnues.

Chauffé avec du charbon, cet acide arsénieux dimorphe donne de l'arsenic métallique. Il se dissout dans l'eau aussi lentement que l'acide ordinaire. Sa dissolution dans la potasse donne avec les sels d'argent et de cuivre les mêmes précipités colorés que l'autre.

Il est vrai qu'on obtiendrait les mêmes réactions chimiques dans le cas où les propriétés extérieures anomales ne dépendraient pas de la dimorphie, mais d'une différence dans la composition; en admettant, par exemple, que cette substance ne fut pas un acide arsénieux, mais un nouveau degré d'oxidation de l'arsenic, un acide proportionnel à l'acide antimonieux, placé entre les acides arsénique et arsénieux. Par l'effet de la chaleur, par exemple, un tel acide pouvait se décomposer en acide arsénique et en acide arsénieux, ou, ce qui est la

même chose, en acide arsénieux et en oxigène. Mais l'expérience me fit voir que cette objection n'était pas fondée. En soumettant 5 grammes de ces cristaux à la sublimation, je n'obtins point d'acide arsénique, et en volatilisant le reste, je n'obtins pas la moindre trace de gaz oxigène.

La découverte de cette forme dimorphe de l'acide arsénieux paraît lever encore une difficulté que présentait jusqu'ici la forme de l'oxide d'antimoine cristallisé. D'après la théorie, celui-ci devait être isomorphe avec l'acide arsénieux (en ce que l'antimoine métallique et l'arsenic ont la même forme de cristallisation, c'est-à-dire la forme rhomboëdrique, tandis que tous les autres métaux dont nous connaissons la cristallisation, le tellure excepté, appartiennent au système tesséral). Néanmoins, la forme de l'oxide d'antimoine natif appartient au système prismatique, tandis que l'acide arsénieux forme un octaëdre régulier. Mais d'après un essai goniométrique approximatif de l'acide arsénieux dimorphe, fait par M. Mitscherlich, on pourrait avancer avec certitude que la forme de cette modification est en effet la même que celle de l'oxide d'antimoine natif. Cette remarquable relation devient encore plus intéressante, si l'on se rappelle que l'on a observé nouvellement l'oxide d'antimoine même sous la forme octaëdrique, observation que j'ai trouvé constatée en brûlant de l'antimoine métallique et parfaitement exempt d'arsenic, au contact de l'air. J'obtins l'oxide cristallisé dans la forme prismatique ordinaire, mais tous ces prismes étaient garnis de petits cristaux octaëdriques très brillans, qui également n'étaient autre chose que de l'oxide d'antimoine.

Il résulte donc de ces faits que chacun de ces deux oxides, composés de la même manière, savoir, l'oxide d'antimoine et l'acide arsénieux, peut cristalliser en deux formes dimorphes, et que chaque forme de l'un de ces oxides a son isomorphe dans l'autre.

Par suite de ces considérations, il sera très intéressant d'examiner de plus près la manière de cristalliser d'une série de sels doubles nouvellement découverts par M. Mitscherlich, dans lesquels l'acide arsénieux comme base, remplace l'oxide d'antimoine. M. Mitscherlich a trouvé parmi ces combinaisons un sel à bases de potasse et d'acide arsénieux, analogue à l'émétique, qui, malgré l'analogie de sa composition, et quoiqu'il renferme la même quantité d'eau que l'émétique, ne cristallise pas de la même manière. Cette hétéromorphie permet de croire que l'émétique à base d'arsenic contient de l'acide arsénieux de la forme ordinaire, tandis que l'oxide d'antimoine de l'émétique à base d'antimoine est celui de la forme prismatique, mais non de la modification octaëdrique, ou bien que ce soit le contraire. Cette idée paraît gagner en vraisemblance par le fait bien connu, que les cristaux, d'abord transparens, de l'émétique ordinaire, deviennent avec le temps opaques et friables; dans le cas toutefois que ce phénomène dépend d'une transposition dimorphe de molécules, c'est-à-dire d'un changement de forme à une autre, et non pas d'une perte d'eau de cristallisation.

Sur *la Cristallisatiou du Fer*;

Par M. F. Wöhler.

Il paraît qu'on ne possède encore aucune observation directe sur la cristallisation du fer. Les figures que l'acide nitrique fait apercevoir sur le fer météorique, étaient, je pense, le seul fait qui lui fit assigner la forme de l'octaëdre régulier. L'observation suivante, que les maîtres de forges pourront constater assez souvent, ne laissera plus de doute sur la cristallisation de ce métal.

A l'ouverture d'un haut fourneau éteint on retira de ces plaques de fer épaisses à peu près de deux pouces, qui sont fixées dans la maçonnerie. Les plaques, qui pendant tout le temps de la fonte avaient été exposées à une chaleur blanche, présentaient à leur cassure une texture lamelleuse et brillante, et d'autant plus frappante, que ces plaques avaient été primitivement coulées avec une fonte grise à grain fin. Les feuilles étaient le mieux déterminées au centre de la masse, elles se perdaient en approchant de la surface. En observant plus attentivement la texture lamelleuse, on pouvait remarquer beaucoup d'inclinaisons rectangulaires de faces parfaitement planes et brillantes, et en continuant à briser les échantillons, il fut facile d'en séparer des cubes parfaits, dont plusieurs même avaient jusqu'à un pouce de coté. Ces cubes avaient un clivage rectangulaire aussi parfait que la galène, avec laquelle ils ont une ressemblance à s'y méprendre. On peut, en les

clivant avec précaution, les diviser en des cubes plus petits et des tables rectangulaires à quatre pans.

Si une cristallisation aussi bien déterminée mérite notre attention, la formation de cette texture régulière n'est pas moins intéressante, si l'on observe qu'elle provient d'une masse de fonte à grain fin, qui évidemment n'a pu être liquide. Ce changement de texture ne pourrait être attribué à la formation de fonte blanche (*Spiegeleisen*) ; car ces cristaux en diffèrent totalement et par leur couleur et par un certain degré de malléabilité. A en juger par ces deux propriétés, on pourrait les regarder comme une espèce de fer à forger, c'est-à-dire comme un fer moins carburé; supposition qui paraît se confirmer par la petite quantité de carbone que l'on obtient en les dissolvant dans un acide. Un fait parle encore en faveur de cette idée, c'est que j'ai observé la même cristallisation dans une forte barre de fer *forgé*, qui avait servi de grille dans un fourneau à fondre l'argent, et qui par conséquent avait été long-temps exposée à une haute chaleur.

Le fer nous présente encore une autre forme de cristallisation, qu'on observe quelquefois dans le coulage de grandes masses de fonte. Je l'ai observée dans le coulage de très forts cylindres à laminer, dans lesquels se trouvaient des cavités revêtues de belles cristallisations de fer. Ces cristaux étaient des octaëdres, ou plutôt des squelettes d'octaëdres, tels qu'on en rencontre souvent dans certains sels, et qui, bien qu'ils fussent imparfaits, présentaient d'une manière bien distincte les caractères de l'octaëdre. En les dissolvant on obtint une quantité notable de carbone, la majeure partie sous forme de

feuilles de graphite brillantes; outre des traces de soufre, de phosphore et de manganèse, ils donnaient une quantité de silice qui correspondait à 2,5 pour 100 de silicium. Si, comme il est à présumer, ces quantités de carbure de fer, de phosphure et de siliciure, n'ont point d'influence sur la cristallisation du fer pur, on pourra regarder ces formes du cube et de l'octaëdre comme les formes propres à ce métal.

Note *sur un Arséniure de nickel cristallisé*;

Par M. F. Wöhler.

Cet arséniure est un produit artificiel; c'est la masse dite *kobaltspeise*, sous forme cristalline. Les cristaux se trouvent quelquefois dans les fabriques de bleu de cobalt dans les fours à verre bleu. Plus rarement ils se forment dans l'arséniure de nickel fondu (*kobaltspeise*) en le faisant écouler des creusets à verre.

Ces cristaux, distingués par la régularité et la netteté de leur forme, sont groupés sur l'arséniure de nicke amorphe ou sur du verre bleu de cobalt. Ce sont des octaëdres à base carrée, ordinairement modifiés de manière qu'ils forment des paralellépides rectangulaires aplatis. Ils possèdent la couleur jaune rougeâtre et l'éclat métallique de l'arséniure amorphe. Leurs faces sont très brillantes et montrent quelquefois les couleurs de l'acier trempé. Il sont cassans et faciles à réduire en poudre.

Ce corps est composé de nickel et d'arsenic. Sa couleur, plus claire que celle de l'arséniure de nickel natif (du *kupfernickel*), annonça une différence dans la proportion de ces élémens. L'analyse en a été faite d'après une méthode, qui sans doute s'appliquera aussi bien à l'analyse de tous les arséniures, phosphures et sulfures métalliques. On a mêlé la combinaison bien pulvérisée avec le triple de son poids de nitrate de potasse et la même quantité de carbonate de soude, et on a fondu ce mélange, en l'introduisant par petites portions et peu à peu, dans un creuset de platine placé sur la lampe à alcool. Après le refroidissement, la masse a été traitée avec de l'eau, qui a dissous l'arséniate d'alcali. L'oxide de nickel, après avoir été bien lavé sur le filtre, avait une couleur brune et était parfaitement exempt d'arsenic.

Trois essais ont donné, chaque fois, d'un gramme d'arséniure, 0,690, 0,692 et 0,690 d'oxide de nickel. Dissout dans l'acide hydrochlorique, et traité d'après la méthode ordinaire pour séparer les autres métaux qu'il pouvait contenir, on en a trouvé 1,60 pour 100; c'était du fer, du cuivre et du manganèse. La quantité de cobalt contenue en outre dans cet arséniure, n'a pas été déterminée, parce qu'elle est sans influence sur la proportion de l'arsenic. Enfin cet arséniure contenait 1,65 pour 100 de soufre, qui se trouva à l'état d'acide sulfurique dans la dissolution de l'arséniate alcalin.

En retranchant la petite quantité des autres métaux et du soufre, qui n'est pas essentielle dans la composition de cet arséniure, on le trouve composé de 52,7 parties de nickel et 44,1 p. d'arsenic; ou 100 parties de nickel y sont combinées avec 83,6 p. d'arsenic, c'est-à-dire avec

$\frac{1}{3}$ moins que dans l'arséniure natif ou le kupfernickel, dans lequel 100 p. de nickel sont combinées avec 127,1 part. d'arsenic, ce qui représente un atome de chaque métal, ou $Ni + As$. Or, la composition de cette combinaison artificielle est exprimée par $3\ Ni + 2\ As$, et corrigée d'après cette formule elle est, pour 100 parties :

Nickel......	54,13
Arsenic.	45,87

Cette combinaison, ainsi que le *kobaltspeise*, c'est-à-dire le même arséniure non cristallisé, qui dans la fabrication du smalt se trouve au fond des creusets, dans lesquels est fondu le mélange de potasse, de sable et de mine de cobalt grillée, provient sans doute, par l'action prolongée du feu, de la décomposition du kupfernickel qui se trouve toujours intimement mêlé à la mine de cobalt.

Doublement *d'un Objet par un œil unique;*

Par P. Prévost,

Professeur émérite de physique et de philosophie à l'Académie de Genève.

(Lu le 16 février 1832 à la Société de physique et d'histoire naturelle.)

I. *Exposé du fait.*

§ I. Cette imperfection de ma vue n'est pas très ancienne. Ce n'est qu'en 1823 que j'ai commencé à l'étudier. Bien qu'elle subsiste encore, j'en parlerai d'après mes notes (presque toutes antérieures à l'époque ac-

tuelle) (1), parce que l'état de ma vue ne me permet plus d'observer (avec autant de sûreté que j'ai pu le faire il y a quelques années) les phénomènes qu'elle présente.

Quoique mon œil gauche ne soit pas exempt de quelque imperfection analogue, je ne parlerai que du droit, parce qu'il offre plus de régularité.

§ II. Si, de cet œil droit, mon regard se fixe sur un point, j'en vois aussitôt deux. Ces deux images sont séparées par un intervalle susceptible de mesure. Il suffit, en effet, de le comparer, par application immédiate, à quelque objet de longueur connue, tel, par exemple, qu'un caractère d'impression, une lettre, un trait bien limité.

A la distance à laquelle j'ai coutume de lire, l'écartement des deux images paraissait d'une demi-ligne ; d'où il était facile de conclure l'angle de cet écartement, ayant préalablement mesuré la portée de ma vue (2).

§ III. Mais à de si petites distances il est difficile de se mettre à l'abri de quelques causes d'erreurs. 1° Selon la situation, l'une des deux images s'affaiblit et peut se trouver comme éclipsée. 2° Le même œil qui est affecté d'un doublement l'est aussi, à un moindre degré, d'un triplement. De ces deux circonstances réunies il peut arriver qu'à des distances différentes, les deux images que l'on observe ne soient plus les mêmes (3). C'est donc à de grandes distances que l'on peut espérer de déterminer

(1) Écrit au commencement de 1832, à l'âge de 81 ans.

(2) Voyez la note finale A.

(3) Sans parler des petites difficultés de l'application d'un instrument propre à mesurer l'angle visuel, etc.

avec quelque sûreté l'écartement des deux images observées. C'est ce qu'a fait M. Babbage, dont l'œil est, ainsi que le mien, sujet à doubler un point unique. Comme depuis que j'ai eu connaissance de ses observations, j'ai pu facilement (bien qu'à la vérité sans beaucoup de précision) les répéter sur moi-même, en observant des objets fort éloignés, en particulier l'horizon; et comme, dans ce genre d'observations, j'ai pu juger des avantages de sa méthode, je dois commencer par rapporter ce qu'il a bien voulu me communiquer à ce sujet, dans sa lettre du 19 avril 1827. En voici la traduction accompagnée de deux ou trois notes de comparaison, et suivie de quelques détails relatifs aux apparences observées à de fort petites distances.

§ IV. *Observations de M. Babbage.*

1° « Je vois les deux images des objets verticalement « l'une au-dessus de l'autre, avec les deux yeux, ou avec « chacun d'eux séparément, toutes les fois que je re- « garde un objet sans forcer l'organe.

2° « L'image supérieure est plus faible que l'infé- « rieure ou réelle, et en est séparée par un angle de 12 « minutes.

3° « Quand je suis dans un mauvais état de santé, la « seconde image devient plus forte; mais sa distance « angulaire n'est, je crois, pas altérée (1).

4° « A cause du peu de distance des deux images, les « objets rapprochés ne paraissent pas doubles, mais une

(1) Je n'ai aperçu aucune influence de l'état de ma santé sur l'apparence de l'une ou l'autre image. *P P p.*

« indistinction se manifeste vers les bords (1). L'objet « le plus remarquable est l'horizon éloigné, qui tou- « jours paraît double. Les étoiles, à mes yeux, sont si « indistinctes, que je ne peux pas dire que je les vois « doubles, mais plutôt nuageuses (2). Je remarquai le « fait, pour la première fois, en regardant l'horizon en « voyage.

« Quand je regarde à travers un petit trou pratiqué dans « une carte, ou à travers une très petite ouverture entre « mes doigts et le pouce (comme je fais souvent pour « voir plus distinctement), je perds de vue l'image « faible. Je puis aussi m'en débarrasser en penchant la « tête en arrière et dirigeant mon regard sous la pau- « pière, de manière que le rayon venant de l'objet la « rase de très près.

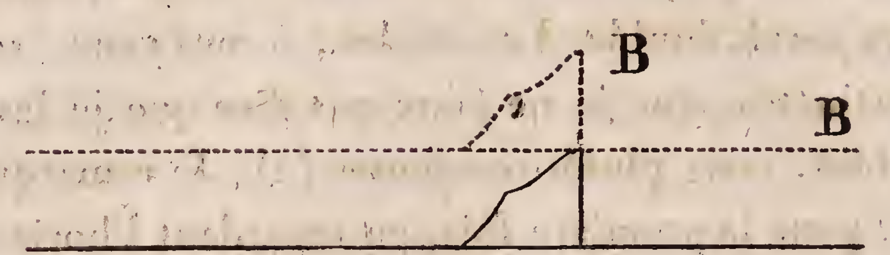
« Je ne vois qu'une image en regardant d'un œil à « travers une lentille concave. Je peux aussi me débar- « rasser de l'image faible en fronçant le sourcil, mais il « faut pour cela beaucoup d'effort.

« D'après tout ce qui précède, vous pouvez com- « prendre que je n'ai pas pu mesurer directement la « distance des deux images avec un sextans ou avec « aucun instrument muni d'un télescope. Voici com- « ment je m'y suis pris : Près de la maison de mon « père, au bord de la mer, s'élève de la mer, près de « l'horizon, un haut rocher. Il s'offrait toujours à moi

(1) On verra tout-à-l'heure qu'à mon œil le doublement d'un objet fort rapproché est très apparent et distinct. *P.P.p.*

(2) Quoiqu'il y ait pour moi dans l'apparence des étoiles quelque indistinction (provenant peut-être de la radiation), j'en discerne toutefois assez bien le doublement. *P.P. p.*

« deux images de cet objet, la plus faible *B* au-dessus
« de l'autre.



« Je marchais du rocher vers l'intérieur des terres,
« jusqu'à ce que l'image faible de l'horizon vînt préci-
« sément affleurer le sommet du rocher. (Le terrain
« monte en avançant vers l'intérieur.) A ce point, je
« mesurais, avec un sextans de poche, l'angle sous-tendu
« par le rocher lui-même (1). Cet angle est le même
« que la distance des deux images de l'horizon; distance
« qu'il m'était impossible de mesurer directement,
« parce qu'en regardant par un télescope, ou par une
« petite ouverture, l'image faible disparaît. »

§ V. A la suite de ces déterminations communiquées par M. Babbage, je placerai les observations que m'a fournies la duplication d'image dans de petits objets vus de près; observations faites long-temps avant d'avoir eu connaissance de celles de M. Babbage.

Mes propres observations.

Lorsqu'un œil voit deux images d'un seul et même point, ces deux images étant sur une même droite verticale (comme pour mon œil droit dans sa position naturelle), on sait que l'image supérieure doit correspondre à un point inférieur sur la rétine. C'est aussi ce

(1) *The rock itself*, c'est-à-dire l'image inférieure, que M. Babbage envisage comme l'objet réel. *P.P.p.*

que j'avais constaté directement. Voici comment je m'exprimais à ce sujet, à une époque où ma vue, encore assez peu dégradée, me permettait d'observer sans incertitude les petits phénomènes de cette nature.

En mouvant lentement un écran de haut en bas, on fait disparaître l'image inférieure avant l'autre. Elle pâlit peu à peu, tandis que la supérieure acquiert une teinte foncée qui égale enfin celle dont jouissait l'image effacée. Ainsi le doublement disparaît en masquant l'une des images.

Cette image peut se masquer naturellement par la paupière; savoir, l'image inférieure par la paupière supérieure, et réciproquement.

Cette espèce d'écran naturel s'obtient sans effort par une simple inclinaison de la tête.

§ VI. On vient de voir que l'image, masquée par un mouvement lent et gradué de l'écran, pâlit avant de disparaître. En diminuant successivement les faisceaux de rayons qui vont du point à chacun des deux foyers et en graduant le mouvement, on fait disparaître les images tour à tour; et on rencontre une inclinaison intermédiaire (de la tête ou du papier) à laquelle les deux points apparens sont également éclairés.

L'intervalle qui sépare les deux images d'un point noir, marqué sur du papier blanc, prend une teinte jaunâtre. Pour bien l'apercevoir, il faut observer le doublement d'une ligne. Celui d'un point ne rend pas ce jaunissement assez sensible.

§ VII. Si l'on observe un objet coloré, de quelque petite étendue, par exemple, un petit cercle ou un petit rectangle, il peut arriver souvent que l'on ait l'apparence

de trois teintes par l'effet de la double image; savoir, deux pénombres demi-transparentes, séparées par une ombre plus foncée. Cela a lieu lorsque le doublement ne peut séparer en entier les deux images. Là où elles restent confondues, la teinte est doublement forte. Les bords (inférieur et supérieur) n'appartenant qu'à une seule image, n'ont que la demi-teinte.

Dans plusieurs cas, il arrive que l'impression produite par la teinte la plus forte, éclipse l'une ou l'autre des teintes faibles; et dans ces cas-là, l'apparence du doublement peut donner lieu à quelque déception pour celui qui l'observe.

§ VIII. C'est surtout à la lecture que le doublement d'un petit objet s'est fait remarquer chez moi. Il peut faire confondre un zéro avec le chiffre 8, etc. Mais ce genre d'erreur est assez aisément rectifié. Il résulte cependant, de cette imperfection de la vue, quelque léger embarras et un peu de lenteur à la lecture.

§ IX. Le doublement en question a lieu en regardant le point avec un verre convexe. Voici les circonstances que cette observation m'a présentées et qui pouvaient à peu près se prévoir (1).

1° En approchant le verre de l'objet (un point noir sur du papier blanc), je vois deux points l'un sur l'autre à peu près comme à l'œil nu. 2° Si je rapproche le verre de mon œil, l'intervalle des deux images diminue jusqu'à se confondre. 3° A cette limite je n'ai qu'une image; elle est beaucoup plus nette. C'est un foyer commun, et toutefois une certaine ombre semi-transpa-

(1) La lentille que j'employais était de trois pouces de foyer.

rente l'entoure, que je n'aperçois que difficilement, et par là-même, pas toujours. 4° Quand je continue d'approcher le verre de l'œil, il se forme de nouveau deux images; et plus j'approche, plus les images s'entr'écartent. 5° Mais ces images ne sont pas l'une sur l'autre verticalement, elles sont sur une ligne presque horizontale. 6° Elles sont moins nettes que les précédentes, et deviennent bientôt très confuses.

II. *Recherche de la cause.*

§ X. Je ne m'arrêterai pas long-temps à la recherche de la cause de la duplication d'image que je viens de décrire. En quelqu'endroit qu'elle ait son siége, elle produit deux foyers sur la rétine, auxquels vont se rendre les rayons émis par un seul et même point. Cela peut arriver de plus d'une manière. La plus simple, pour l'exposition, est celle qui place le vice dans le cristallin. Cet organe, en ce cas, doit être considéré comme une lentille double. Un tel effet peut provenir d'une fracture ou d'un froissement, d'une écaillure ou d'un aplatissement partiel (1).

L'effet d'une fracture se voit aisément sur une lentille de verre; elle y produit un double foyer très apparent. C'était à cette cause que le docteur Wollaston

---

(1) A ces causes il m'a été proposé d'ajouter la cristallisation de quelque partie du cristallin. On comprend en effet qu'il pourrait en résulter par double réfraction une double image. Mais dans le cas que j'ai décrit, une telle cause ne trouverait pas son application, vu la facilité d'affaiblir et de faire disparaître alternativement l'une et l'autre image par l'interposition d'un écran (§§ VIII et VI).

attribuait le doublement d'image qu'il avait eu occasion de reconnaître dans l'œil d'un individu soumis à son inspection. Et à propos de cette même affection de mon œil droit, il me dit avoir fait disparaître momentanément (1) un tel doublement, en faisant voir l'objet à travers l'angle réfringent d'un prisme.

Du reste, une telle séparation de foyer peut avoir lieu sans rupture. Il suffirait que l'un des segmens lenticulaires fût incliné sur l'autre; en sorte que le cristallin, par exemple, subît un pli dans sa texture. Cet organe, composé de couches, peut être exposé à des accidens de cette nature (2).

Si l'un des segmens était plus aplati que l'autre, leurs foyers ne seraient pas les mêmes. Dans cette dernière supposition, les foyers ne seraient pas exactement à la même distance et ne tomberaient pas sur la rétine, de manière à y former à la fois deux images parfaites et distinctes. J'ai voulu reconnaître, à l'observation, ce défaut de précision simultanée dans les deux images; mais, quoique j'aie cru quelquefois l'apercevoir, c'est un point sur lequel je suis resté dans le doute; et la différence, si elle existe, doit à peine être sensible.

---

(1) *Momentanément*; c'est ainsi du moins que j'ai compris l'expérience. Un tel traitement *permanent* me paraîtrait peu concevable, et les expressions de l'ingénieux inventeur ne m'en ont pas suggéré l'idée. — Voir la note finale B.

(2) Et de cette espèce d'exfoliation ne peut-il pas aisément résulter des foyers en nombre triple, quadruple, multiple, successivement affaiblis?

III. *Résumé.*

§ XI. En dernier résultat, il y a quelques yeux faits de manière à voir deux images d'un seul et même point. Ces deux images, mesurées sur l'angle visuel, ont été trouvées distantes l'une de l'autre de douze minutes de degré (1). La cause de cette apparence doit être une disjonction ou séparation de la lentille oculaire, par une rupture, ou par un pli, ou peut-être par un changement partiel de convexité.

NOTES.

NOTE *A* (au § II).

A plus d'une époque, j'ai mesuré la distance à laquelle je distinguais nettement les objets et marqué les limites de cette distance. Entre les notes que j'en ai conservées, la plus récente est du 5 avril 1827. J'y trouve une détermination que je crois devoir transcrire ici : « La distance à laquelle je me place naturellement « comme n'exigeant aucun effort, est d'environ huit « pouces. »

Comme c'est à cette même époque que je m'occupais du doublement apparent des caractères d'impression, j'ai lieu de croire que je les observais à cette distance.

Dans cette recherche, je ne me flattais pas d'obtenir des déterminations très précises (2).

J'avais cependant conclu de mes observations répé-

---

(1) Cet écartement, reconnu dans un cas individuel, a été jugé à peu près égal dans un autre cas, sans que l'on puisse en conclure, en divers individus, une constante uniformité.

(2) J'ai dit pourquoi au § III.

tées, l'intervalle de demi-ligne entre les deux images d'un même point.

Partant de ces données comme exactes, voici les résultats que j'ai obtenus.

La distance de 8 pouces étant prise pour rayon, l'intervalle qui sépare les deux images est le sinus de l'angle à déterminer. Il soustend l'angle d'écartement de ces images. Pour obtenir cet angle, il ne s'agit que de rapporter le rayon de 8 pouces au nombre tabulaire. Me bornant à celui de 100,000 parties (et négligeant les fractions de minute), j'obtiens, pour le sinus de 0,5 de ligne, un angle de 17 minutes; mais si à la fraction $\frac{1}{2}$ ou 0,5 je substitue 0,3, j'ai l'angle visuel de *onze* minutes (bien rapproché de celui de douze).

La différence de deux dixièmes de ligne, dans cette estimation, ne sort pas de mes limites d'inexactitude. Ainsi, je puis bien croire que mon œil, à cet égard, diffère fort peu, ou même ne diffère pas, de celui de l'observateur auquel je voulais le comparer.

Du reste, quoiqu'il y ait, dans ce rapprochement, quelque motif de confiance, je ne sais voir aucune raison pour que les yeux, affectés du doublement, voient, tous, les deux images également entr'écartées.

NOTE *B* (au § X).

Ce moyen de guérison, pratiqué par le docteur Wollaston et lié avec son explication du doublement, me fut exposé rapidement à Londres, en juillet 1824, dans le cours d'un entretien sur quelques phénomènes de vision.

C'est peut-être à la difficulté de guérir cette légère incommodité qu'est dû le silence des oculistes sur ce

sujet. J'en trouve cependant une mention dans Cabanis. Je transcris ici ce qu'il en dit :

« Quelquefois les yeux agissent comme de véritables « multiplians. Dans cette dernière circonstance, l'individu voit les objets doubles, triples, quadruples, ou « multipliés à l'infini. J'ai deux fois eu l'occasion d'observer cette disposition habituelle de l'œil. Pour qu'il « n'en résulte pas chez l'individu des erreurs préjudiciables de jugement, et pour éviter des efforts pénibles en cherchant à corriger ces erreurs, il est obligé « de se servir de verres particuliers, tantôt convexes, « tantôt concaves, à raison de certaines particularités « organiques, que je n'ai pu déterminer exactement, et « dont on n'apprend à corriger les effets que par un « tâtonnement méthodique et par l'expérience. Dans les « fièvres aiguës très graves, dans quelques délires maniaques, à l'approche de la mort, on voit quelquefois « les objets doubles, triples, etc. » *Rapports du physique et du moral de l'homme*; 7e Mém., 2e édit., t. 1, p. 525.

Postérieurement à ce qui précède, j'ai rencontré, dans la description que Charles Bonnet donne de ses maux d'yeux, l'indication d'un doublement. « Il y a « déjà plusieurs années, dit-il, que regardant avec cet « œil (le meilleur d'origine, mais qui, ayant été condamné au microscope, avait le plus souffert) le bord « de divers objets, il me paraissait comme double...... « Cette apparence n'était pourtant pas constante, elle « disparaissait par fois. » *Mémoires de ma vie et de mes écrits.* (Manuscrit inédit de Charles Bonnet.)

Enfin je lis dans la vie d'un médecin de Salem (New-Jersey, Amérique), mort en 1829, à l'âge de cent ans,

que « dans les dernières années de sa vie, les objets « placés à une certaine distance, se multipliaient à ses « yeux de manière à lui présenter quatre ou cinq lunes. » (*Memoirs of* E.-A. Holyoke, M.-D., Boston, 1829, p. 29.)

(*Note du rédacteur.*) L'un de mes yeux, l'œil gauche, m'offre tous les phénomènes décrits par M. Prévost; mais avec quelques circonstances qui aujourd'hui ne me semblent pouvoir être rattachées qu'à des interférences. Cette nouvelle manière d'expliquer la multiplication des images ne saurait au surplus être exposée en passant. J'y reviendrai dans une autre occasion. (A.)

Lettre *de* M. Guérin *aux* Rédacteurs, *concernant l'Action du Chlore sur la Gomme du Sénégal.*

Messieurs,

Vous avez inséré dans le cahier de juillet de vos Annales un extrait d'un travail de M. Simonin concernant l'action du chlore sur la gomme du Sénégal. Ce chimiste étant arrivé à des résultats différens des miens, semble avoir publié cet extrait pour m'engager à diriger de nouveau mes recherches sur ce sujet. Je me suis empressé de répéter ses expériences dans la double intention de répondre à ses désirs et de rectifier les erreurs que je pouvais avoir commises. A cet effet, Messieurs, j'ai suivi pas à pas ce qu'il indique, à l'exception cependant que j'ai lavé le chlore. Ayant saturé la liqueur par de la chaux en excès, il s'est dégagé une forte odeur de pomme de reinette; le dépôt a été lavé à grande eau, puis décomposé à une douce chaleur par l'acide sulfurique affaibli; on a versé un peu d'alcool dans le liquide, afin de précipiter le sulfate de chaux, qu'il tenait en dissolution. Ce liquide filtré ayant été évaporé jusqu'à siccité, a laissé un résidu peu abondant.

Examen du Résidu. Il est jaunâtre, acide aux papiers réactifs; il ne cristallise pas. Exposé à l'air pendant

vingt-quatre heures, il en a à peine attiré l'humidité ; il a la consistance de la cire molle. Par l'incinération on en a retiré de la chaux. Il est très soluble dans l'alcool à 95°, tandis qu'il se dissout dans l'alcool étendu d'eau.

La dissolution aqueuse de ce résidu est précipitée en poudre fine par l'acétate de plomb, en flocons peu abondans par le nitrate d'argent, en flocons volumineux par les eaux de chaux et de baryte : ces deux derniers ont disparu dans l'acide nitrique.

Ce résidu, qui ressemble beaucoup à l'acide dont parle M. Simonin, doit être regardé comme une combinaison d'un acide inconnu avec la chaux. Je pense que l'acide signalé par ce chimiste était combiné en partie avec cette base. Quant à son identité avec celui que j'obtiens en traitant par l'acide nitrique la gomme, le sucre et l'amidon, elle est loin d'être probable, puisque ce dernier est soluble en toutes proportions dans l'alcool, et qu'il forme des sels qui cristallisent avec l'ammoniaque, la potasse, la chaux, la baryte, etc. L'acide trouvé par le chimiste de Nancy ne donne pas des sels cristallisables ; en outre il est très peu soluble dans l'alcool absolu.

D'après les expériences de M. Simonin, le chlore ferait disparaître presque complètement la gomme : d'après les miennes, il reste une assez grande portion de cette substance dans la liqueur neutralisée par la chaux en excès; car le résidu de l'évaporation de cette liqueur filtrée ayant été traité par l'acide nitrique, a fourni une quantité notable d'acide mucique mélangé avec du mucate de chaux.

N'est-il pas probable que la disparution presque complète de la gomme tient à ce que M. Simonin n'ayant pas lavé le chlore, celui-ci aura entraîné de l'acide sulfurique dont l'action, ajoutée à celle de l'acide hydrochlorique qui se forme, aura altéré cette substance?

Je ne terminerai pas cette lettre sans dire que la liqueur où on a fait passer un courant de chlore, ayant été saturée par de la craie, a présenté tous les résultats indiqués par M. Simonin.

Paris, ce 25 novembre 1832.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	MIDI. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	3 HEURES DU SOIR. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	9 HEURES DU SOIR. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	THERMOMÈTRE. maxim.	minim.	ÉTAT DU CIEL à midi.	VENTS à midi.
1	759,55	+18,4	86	759,05	+22,5	76	758,02	+20,9	75	757,43	+15,7	97	+22,5	+14,5	Très-nuageux.	S. S. O.
2	756,63	+19,3	93	756,70	+22,0	76	756,30	+19,5	88	756,84	+16,0	97	+22,0	+14,8	Couvert.	S. O.
3	757,26	+16,1	97	756,64	+19,2	87	755,86	+18,2	78	756,12	+13,5	92	+19,2	+13,5	Couvert.	S. O.
4	755,47	+15,5	95	755,02	+19,8	87	753,90	+19,0	85	752,62	+15,3	99	+19,8	+12,5	Couvert	S.
5	747,80	+15,7	83	745,44	+20,7	77	744,58	+17,2	86	746,15	+14,2	99	+20,7	+13,7	Quelques éclaircies.	S.
6	747,20	+12,8	95	747,82	+17,1	82	747,60	+16,1	74	749,48	+11,5	99	+17,1	+12,0	Nuageux.	S O.
7	753,09	+15,7	85	753,10	+17,0	84	732,57	+17,7	51	752,70	+13,7	98	+17,7	+ 8,0	Nuageux.	S.
8	748,20	+14,8	80	749,86	+16,8	64	751,64	+12,8	75	755,38	+ 9,0	80	+16,8	+ 9,0	Nuageux.	S. O.
9	758,40	+10,5	89	758,90	+14,0	72	758,16	+13,7	66	761,46	+ 8,2	96	+14,0	+ 6,0	Nuageux.	O. S. O.
10	762,20	+11,8	99	762,40	+13,8	100	762,56	+16,3	99	764,65	+15,8	98	+16,3	+ 9,8	Couvert.	S. O.
11	767,00	+18,0	88	767,00	+20,5	78	766,90	+18,9	85	766,85	+15,7	96	+20,5	+14,6	Nuageux.	O.
12	764,06	+15,4	86	762,47	+19,1	81	760,72	+19,1	75	759,10	+13,3	98	+19,1	+ 9,5	Nuageux.	S.
13	758,46	+15,0	88	758,17	+17,2	74	758,13	+15,7	67	760,02	+11,0	87	+17,2	+11,0	Très-nuageux.	O.
14	764,72	+11,3	86	764,88	+15,3	67	764,45	+15,0	61	765,70	+ 8,8	88	+15,3	+ 7,3	Nuageux.	N. O.
15	765,48	+11,0	88	764,73	+13,5	71	763,44	+13,2	69	763,33	+ 8,0	86	+13,7	+ 7,5	Nuageux.	S. E.
16	763,12	+ 9,9	88	763,26	+13,5	62	763,15	+13,8	65	764,45	+ 9,8	98	+13,8	+ 6,3	Nuageux.	N. O.
17	765,68	+10,7	90	765,40	+13,0	88	764,70	+15,2	70	765,22	+12,0	94	+15,2	+ 8,2	Nuageux.	N.
18	764,70	+ 8,8	88	763,86	+12,0	75	762,85	+12,6	68	763,43	+ 8,8	88	+12,6	+ 6,0	Petits nuages.	N. E.
19	762,90	+10,7	88	762,43	+14,2	80	761,80	+13,0	78	762,46	+10,2	98	+14,2	+ 6,7	Pluie, brouillard.	S.
20	763,40	+ 9,8	98	763,73	+12,0	94	763,36	+11,8	88	764,13	+10,4	95	+12,0	+ 9,3	Pluie fine, brouillard.	S.
21	763,72	+ 9,2	90	762,98	+11,2	74	762,12	+11,5	72	762,57	+ 7,0	91	+11,5	+ 7,0	Nuageux.	E. N. E.
22	762,60	+ 6,8	89	762,40	+10,5	85	762,14	+12,3	78	763,17	+ 7,0	98	+12,3	+ 3,0	Nuages, brouillard.	E.
23	764,25	+ 6,7	95	763,17	+11,7	86	762,67	+13,7	78	763,54	+ 8,0	98	+13,8	+ 4,0	Be.u.	N. E.
24	765,42	+ 5,5	99	765,48	+ 7,5	94	765,04	+ 7,3	89	766,72	+ 5,3	99	+ 7,5	+ 4,0	Couvert, brouillard.	E.
25	767,42	+ 4,0	99	767,02	+ 6,0	91	765,80	+ 7,2	90	767,00	+ 2,5	99	+ 7,2	+ 0,2	Nuageux, brouillard.	N. O.
26	767,56	+ 2,5	99	767,00	+ 5,6	91	765,95	+ 8,0	91	766,55	+ 1,8	99	+ 8,0	+ 0,5	Nuages, brouillard.	N. O.
27	767,26	+ 3,7	99	766,88	+ 7,0	91	766,20	+ 9,0	89	765,95	+ 5,0	99	+ 9,0	+ 1,7	Couvert, brouillard.	N. E. faible.
28	763,75	+ 5,5	99	763,24	+10,5	98	762,32	+ 9,8	86	761,90	+ 6,3	99	+10,5	+ 4,5	Brouillard épais.	E.
29	760,70	+ 5,2	96	759,60	+10,5	90	758,05	+ 9,2	98	757,75	+ 9,0	99	+10,5	+ 2,7	Couvert, brouillard	S. E.
30	762,62	+10,8	99	762,10	+12,5	96	761,63	+12,3	95	761,92	+ 9,5	99	+12,5	+ 9,5	Couvert. brouillard.	N. O.
31	762,91	+ 9,7	89	762,40	+13,0	82	761,88	+13,5	75	760,93	+10,7	95	+13,5	+ 8,2	Nuageux	O.
1	754,58	+15,1	90	754,49	+18,3	81	754,12	+17,1	78	755,28	+13,3	95	+15,6	+11,4	Moyennes du 1 au 10.	Pluie en cent.
2	763,95	+12,1	89	763,59	+15,0	77	762,95	+14,8	72	763,47	+10,8	93	+15,4	+ 8,6	Moyennes du 11 au 20.	Cour. 5,320
3	764,38	+ 6,3	96	763,84	+ 9,6	89	763,08	+10,3	86	763,45	+ 6,6	98	+10,6	+ 4,1	Moyennes du 21 au 31.	Terrasse, 4,495
	761,09	+11,0	92	760,75	+14,2	82	760,15	+14,0	79	760,82	+10,1	95	+14,7	+ 7,9	Moyennes du mois.	+ 11,3.

Nouvelles *Observations sur les principaux Produits de l'Opium ;*

Par M. Robiquet.

L'opium a été l'objet d'un si grand nombre d'investigations, qu'on pourrait s'imaginer qu'il est tout-à-fait superflu d'y revenir encore; mais il est si difficile de scruter, jusque dans ses dernières ramifications, un corps d'une nature aussi complexe, qu'on peut toujours espérer découvrir quelques faits inaperçus, en le soumettant à une nouvelle étude. Il est d'ailleurs une vérité bien reconnue aujourd'hui, pour la chimie organique, c'est qu'en variant les modes d'analyse, on en varie aussi les résultats. Nous avons fait remarquer, M. Boutron et moi, le singulier rôle que joue l'eau dans plusieurs circonstances, et nous avons démontré que des produits importans qu'on regardait comme préexistans dans certains végétaux, ne devaient leur création qu'à la présence d'un véhicule aqueux. Cette observation, qui offrait un point de vue tout-à-fait nouveau, permettait de croire qu'en reprenant sous ce rapport l'examen de l'opium, on pourrait arriver à quelques données qui contribueraient nécessairement à mieux faire connaître sa vraie composition. Tels furent les motifs qui m'avaient engagé depuis longtemps à en tenter une nouvelle analyse; et déjà je l'avais entreprise, lorsque deux circonstances vinrent pour ainsi dire en paralyser la marche. Ce fut d'abord l'intéressante découverte de deux produits particuliers dans

cet extrait; la *méconine* de MM. Dublanc et Couerbe, et la *narcéine* de M. Pelletier. Considérant d'un autre côté, combien les différentes espèces d'opium du commerce variaient entre elles, et combien il devenait probable que tant de produits divers réunis dans un même tout, réagissaient les uns sur les autres et devaient se modifier sous certaines influences pour présenter une foule d'anomalies, je conçus que tous les efforts possibles n'amèneraient à rien de bien positif sous ce rapport; je renonçai donc à faire une analyse proprement dite, et je réduisis mon travail à compléter quelques observations de détail, que j'avais faites autrefois, en étudiant les principaux produits de l'opium. La narcotine, la morphine et l'acide méconique sont ceux qui jusqu'à présent ont le plus fixé l'attention, et c'est par eux que je commencerai cette espèce de revue, que je terminerai par l'étude d'un nouveau corps, doué de propriétés fort remarquables, et dont l'existence avait échappé à ceux mêmes qui y ont regardé de plus près, tant il est vrai qu'il y a toujours à voir dans de pareils composés.

Chap. Ier. *De la narcotine.*

Deux mois avant la publication du cinquième volume de Berzélius, je lus à la Société de Pharmacie une note dans laquelle j'établissais que la narcotine, quoique parfaitement neutre, jouissait néanmoins de la propriété de se combiner aux acides, de les neutraliser en grande partie, et de former avec eux des composés cristallisables, tout-à-fait comparables aux sels, et je présentai des échan-

tillons de sulfate et de muriate de narcotine bien cristallisés.

Berzélius, dans le cinquième volume de son *Traité de chimie*, dit, en parlant de la narcotine (p. 137), qu'il la considère comme un alcaloïde, parce qu'elle s'unit aux acides pour former des sels et qu'elle retient dans ses combinaisons des acides volatils tels que les acides acétique et hydrochlorique, mais que ces sels réagissent à la manière des acides, de même que pour les bases inorganiques faibles. Le même auteur ajoute qu'en traitant l'opium par l'éther et faisant évaporer les solutions, on obtient pour résidu une masse brune, confuse, qui rougit le tournesol et contient un sel de narcotine dont l'acide n'a pas été reconnu; qu'en dissolvant ce sel dans l'esprit de vin ou dans l'eau chaude, et ajoutant du noir d'os, puis filtrant, bouillant, on peut ensuite en précipiter la narcotine à l'aide de l'ammoniaque. Enfin Berzélius dit encore que l'acide hydrochlorique dissout la narcotine et forme avec elle une combinaison incristallisable.

La plupart de ces observations ne sont point d'accord avec celles que j'ai eu occasion de faire, et je demanderai la permission de signaler ces différences.

1° Je commencerai par remarquer qu'il est très vrai de dire que la narcotine retient l'acide hydrochlorique en véritable combinaison, mais qu'il s'en faut de beaucoup qu'il en soit de même pour l'acide acétique. A la vérité cet acide dissout à froid la narcotine, mais elle s'en sépare aussitôt qu'on soumet la dissolution à l'évaporation; c'est un moyen qui nous a été indiqué par M. Pelletier, et que nous employons journellement pour

extraire la narcotine qui pourrait être unie à la morphine.

2° Je crois pouvoir affirmer que malgré l'excès de l'acide contenu dans l'opium, la narcotine y est parfaitement libre de toute combinaison; car il suffit, pour l'extraire en entier, de traiter convenablement l'opium sec et pulvérisé, par de l'éther rectifié. On fait les premiers traitemens à froid et on obtient ainsi presque toute la matière grasse et le caoutchouc dont j'ai fait mention dans le premier travail que j'ai publié sur l'opium. Ces premières teintures dissolvent peu de narcotine; mais à l'aide de macérations et de décoctions réitérées, on enlève une plus grande quantité de ce principe, toujours imprégné, il est vrai, d'un peu de matière grasse, dont on le débarrasse par des dissolutions dans l'alcool et des cristallisations. Pour épuiser l'opium de toute la narcotine qu'il contient, il faut le soumettre à un grand nombre de décoctions dans l'éther, et ce n'est qu'avec de la patience et du temps qu'on en vient à bout; mais encore est-il qu'on enlève ainsi toute la narcotine, et que par conséquent elle n'est pas combinée, et qu'on n'a nullement besoin d'avoir recours aux alcalis pour la séparer.

3° Berzélius n'a pu parvenir à faire cristalliser le muriate de narcotine, et il est certain que l'excessive solubilité de ce sel, et que la grande viscosité de la solution concentrée, permet difficilement aux molécules salines de pouvoir s'aggréger. Toutefois on y parvient en abandonnant à l'étuve une solution rapprochée en consistance sirupeuse. Il s'y forme au bout d'un certain temps des groupes radiés qui prennent de plus en plus d'extension, et finissent par tout envahir pour ne

plus offrir qu'une masse opaque, composée d'aiguilles très fines et très serrées. Par la dessication, cette masse prend beaucoup de dureté et acquiert une demi transparence. Il est aisé d'obtenir des cristaux beaucoup mieux prononcés, en se servant d'alcool au lieu d'eau. Ainsi on fait évaporer à siccité le muriate de narcotine dissous dans l'eau, puis on le reprend par de l'alcool bouillant, et il se dépose par refroidissement une masse cristallisée d'un blanc quelquefois verdâtre qui s'égoutte et se déssèche facilement.

J'aurais été curieux de voir si la narcotine, quoique neutre, suit, dans ses combinaisons avec les acides, la même loi que les alcaloïdes; mais il eût fallu pour cela connaître la proportion exacte d'azote qu'elle contient, et il s'en faut que nous sachions positivement à quoi nous en tenir à cet égard. On se rappelle que MM. Dumas et Pelletier y ont retrouvé 7,21 pour cent d'azote; que M. Liebig prétend qu'elle n'en renferme que 2,5, et que M. Pelletier dans sa dernière analyse en a établi la proportion à 4,31. Il n'appartient à nul autre qu'à ces habiles chimistes, qui se sont occupés avec tant de persévérance de ces analyses, de fixer nos idées sur ce point. Je me bornerai donc à citer quelques observations subsidiaires, et je dirai que l'acide hydrochlorique sec se combine avec la narcotine en développant de la chaleur, comme cela à lieu pour les alcaloïdes ordinaires, qu'un poids d'acide hydrochlorique liquide représentant 1 gr. d'acide sec, dissout 11 gr. de narcotine parfaitement sèche et pure; que la solution conserve une réaction acide, bien qu'elle semble neutre à la saveur.

Selon M. Liebig la même proportion d'acide n'exig

pour sa complète saturation que 8gr,2 de morphine, ce qui dérive sans doute d'une qualité électro-positive plus prononcée, mais ce qui ne s'accorde guère avec l'action que la chaleur exerce sur ces deux combinaisons. En effet, si on expose comparativement à la température de 100° du muriate de narcotine et du muriate de morphine, celui-ci subit un déchet beaucoup plus considérable que le premier, et ce déchet est supérieur à ce que comporterait non-seulement la perte de toute humidité, mais encore à la différence qui pourrait résulter de la combinaison de l'hydrogène de l'acide avec une quantité proportionnelle de l'oxigène de la base. La même chose n'a pas lieu avec le muriate de narcotine; on retrouve au moins le poids de l'acide et de la base employés, et la réaction se conserve toujours acide, tandis que l'autre varie. Dans aucune des deux circonstances, il n'y a élimination de la base, car ces muriates, après avoir été long-temps exposés à la température de 100°, sont comme auparavant entièrement solubles dans l'eau.

Quelle que soit la cause de ce déchet pour le muriate de morphine, qu'il provienne d'une décomposition de la matière organique ou qu'il soit dû à une perte d'acide, il n'en résulte pas moins un grand embarras pour celui qui veut faire l'analyse de ce sel, car à quel point de dessication doit-il s'arrêter? Toutefois j'ai voulu m'assurer de la cause réelle de cette perte, et j'ai opéré cette dessication, soit en vaisseaux clos, soit en vaisseaux ouverts, ce qui a produit une notable différence; dans le premier cas il s'est à peine dégagé des traces d'acide, mais la matière organique avait subi une altération sensible, car le muriate repris par l'eau était coloré en beau jaune, et le

poids de la morphine précipitée par l'ammoniaque était inférieur à celui employé.

En agissant au contraire à vase ouvert, le muriate s'est conservé blanc.

Berzélius dit qu'on n'a pas pu déterminer le poids de l'atome de narcotine, faute d'avoir fait l'analyse d'aucun de ces sels; j'ai profité de l'occasion pour chercher à remplir cette lacune, et j'ai choisi de préférence le muriate cristallisé dans l'alcool, comme offrant plus de garantie sur son identité. Je l'ai préalablement maintenu longtemps à la température de 110°, et j'en ai pris 5 gr. que j'ai fait dissoudre dans de l'eau tiède, puis j'ai précipité la narcotine à l'aide d'une faible solution de potasse à l'alcool employée en léger excès. J'ai filtré, lavé, etc.; toutes les liqueurs réunies ont été ensuite sursaturées par de l'acide nitrique et précipitées de nouveau par du nitrate d'argent, et j'ai recueilli 1,615 de chlorure sec; ainsi le muriate de narcotine serait composé de

Narcotine...............	4,585
Acide hydrochlorique sec..	0,409
	4,994

et par conséquent si on statuait sur cette analyse, le poids de la narcotine serait de 5100,300, nombre qui ne s'accorde ni avec l'analyse de M. Liebig, qui donnerait pour poids de l'atome 7050,030, ni avec celle de M. Pelletier, qui répondrait à 3987,800. Il est donc à désirer qu'on fasse une nouvelle analyse de la narcotine; mais s'il était permis d'admettre que la vraie proportion d'azote est à peu près la moyenne de celle indiquée par les ana-

lyses de Liebig et de Pelletier, on trouverait, pour le poids de l'atome, un nombre très rapproché de celui que j'indique, et qui semble devoir inspirer d'autant plus de confiance que la saturation directe de la narcotine par l'acide hydrochlorique donne le même rapport que celui trouvé par l'analyse du sel. En effet, j'ai dit plus haut qu'un gramme d'acide sec dissolvait 11 gr. de narcotine, et tel est aussi à très peu près le rapport qui existe entre les nombres 0,40962 et 4,585 fournis par l'analyse du muriate cristallisé.

Chap. II. *De la Morphine.*

Les alcaloïdes ont acquis un nouveau degré d'intérêt depuis les dernières recherches de Liebig, parce qu'elles nous font entrevoir quelques idées générales qui, si elles se vérifiaient, en simplifieraient singulièrement l'histoire ; mais craignons de trop nous hâter et regardons-y de plus près avant d'admettre comme certain que ces bases ne se combinent, comme les oxides inorganiques, qu'en des proportions bien définies et susceptibles d'être soumises à des lois sans exceptions. J'ai dit autrefois, en parlant de la quinine, qu'on ne pouvait en opérer la complète saturation que dans des dissolutions, et qu'on n'obtenait par cristallisation que des sous-sels ou des sur-sels susceptibles eux-mêmes de varier dans leurs proportions en les soumettant simplement à des cristallisations réitérées. Cette opinion était appuyée de l'analyse de trois sulfates acides de kinine obtenus de trois cristallisations successives. Je démontrai qu'ils avaient à chaque fois perdu une certaine quantité de leur acide.

Il est d'ailleurs certain que dans la fabrication du sulfate de kinine, on est obligé, pour conserver la même cristallisation, d'ajouter une petite quantité d'acide à chaque nouvelle dissolution. Ces remarques m'avaient porté à conclure que les alcaloïdes ne contractaient avec les acides que des combinaisons éphémères et sans proportions bien déterminées. M. Baup s'éleva fortement contre cette idée, et il affirma que la kinine ne se combinait qu'en deux proportions à l'acide sulfurique, dont l'une formait le sel neutre, et l'autre le bi-sel. Pour mettre son opinion en harmonie avec les faits, M. Baup prétendit que les sulfates de kinine qui étaient composés autrement n'étaient qu'un mélange des deux espèces qui servaient de type. Cette opinion est généralement adoptée, et je regrette de n'avoir pas encore acquis une conviction entière à cet égard; mais il me semble que des résultats aussi constans ne devraient s'établir que sur des données plus précises que celles que nous possédons.

Dans son beau travail sur les alcaloïdes, M. Liebig fixe à 6,33 pour cent l'eau de cristallisation contenue dans la morphine. J'avais cru jusqu'à présent que la température de 100° suffisait pour débarrasser la morphine de son eau de cristallisation, et il est positif qu'à cette température elle conserve parfaitement sa forme cristalline et sa transparence, et qu'elle ne perd point d'eau. J'aurais donc volontiers admis que celle qui se dégage à une plus forte chaleur est de l'eau de composition; mais en adoptant avec M. Liebig qu'il en soit autrement, je demanderai pourquoi on s'arrête à 120°, et quel est le motif qui empêche de pousser jusqu'à la fusion, vrai type d'une complète dessication. On objectera sans doute

qu'il y aurait décomposition, mais ce serait à tort; il est facile de l'éviter en chauffant la morphine avec précaution dans une petite boule de verre très mince pour que la chaleur se transmette facilement et que le verre n'acquière pas une température plus élevée que celle nécessaire à la fusion, car alors il y aurait en effet décomposition. De cette incertitude sur le vrai point de dessication naît une première source d'erreur pour l'évaluation de la capacité de saturation.

M. Liebig a trouvé que 0,600 de morphine exigent pour leur complète saturation 0,076 de gaz hydrochlorique sec, et il dit que la solution de ce sel était parfaitement neutre, et qu'elle lui a fourni par le nitrate d'argent une quantité de chlorure correspondant exactement à l'acide employé; bien que l'hydrochlorate de morphine ait été long-temps exposé à une température de 100°, ce résultat suppose une assez grande stabilité dans cette combinaison; cependant j'ai souvent observé, ainsi que je l'ai dit dans le chapitre précédent, que le muriate de morphine perd par simple dessication à 100° plus que ne le comporte sa composition. Je m'en suis positivement assuré de la manière suivante :

J'ai délayé 8 gr. de morphine broyée dans une quantité d'acide hydrochlorique représentant 1 gr. d'acide sec, et j'y ai ajouté assez d'eau chaude pour dissoudre l'hydrochlorate. La solution incolore et transparente a été évaporée au bain-marie dans une capsule exactement tarée, et le sel étant desséché, je l'ai pesé à diverses reprises jusqu'à ce qu'elle cessât d'éprouver une nouvelle perte par une nouvelle dessication. Je suis parvenu à n'avoir ainsi que $8^{gr},2$ de résidu; ce déchet est beaucoup

trop considérable pour qu'on puisse l'attribuer à l'eau de cristallisation de la morphine, et même à la combinaison de l'hydrogène de l'acide, avec une quantité correspondante d'oxigène de la base ; en effet, 8 gr. morphine cristallisée contiennent, d'après Liebig, 0,5 d'eau, reste 7,7. 1 gr. acide hydrochlorique contient 0,026 hydrogène, et à cette proportion d'hydrogène répond 0,2084 oxigène; ce qui ferait un total de 0,2344 à retrancher de 8,7 = 8,4656 au lieu de 8,2 trouvé par expérience. Ainsi on voit que quand bien même l'hydrogène de l'acide se combinerait avec tout ou partie de l'oxigène de la base, ce qui est on ne peut plus douteux, on devrait trouver un résidu plus considérable que celui qu'on obtient. On pourrait encore admettre qu'une portion de muriate a été décomposée, et qu'en le reprenant par l'eau une quantité proportionnelle de morphine se trouverait éliminée ; mais loin de là, tout se redissout et même dans une moindre quantité d'eau qu'auparavant, en raison sans doute de la volatilisation d'une petite quantité d'acide. Ainsi, en dernière analyse, on ne sait ou prendre le type de ces sels, car comment déterminerait-on le vrai point de dessication. D'une part elle ne sera jamais complète si on opère en vaisseaux clos, c'est-à-dire n'ayant qu'une issue, de l'autre il y aura réaction et altération d'une partie de la matière organique. Il faudra donc de toute nécessité s'en rapporter au point de saturation du sel en dissolution; mais ici s'élève une nouvelle difficulté, car j'ai souvent observé que ce point de saturation varie avec la température. Ainsi, en admettant qu'on ait à 80° c. une solution de muriate de morphine bien neutre, on la verra prendre

une réaction acide de plus en plus manifeste à mesure que la température s'abaissera, et long-temps avant que la cristallisation ait lieu. Il semblerait donc que l'alcalescence de la base croît ou diminue suivant que les molécules se distendent ou se rapprochent; au reste, quelle que soit l'explication qu'on puisse donner de ce singulier phénomène, le fait existe et démontre le peu d'affinité des alcaloïdes pour les acides, et qu'il est bien douteux, comme je l'ai avancé depuis long-temps, que leurs combinaisons ne puissent s'opérer que dans les limites précises qu'on prétend leur assigner.

Prouver que toutes les combinaisons chimiques sont régies par les mêmes lois serait sans contredit un des plus beaux résultats que la science puisse atteindre, et on en peut juger par les efforts multipliés des hommes habiles qui cherchent à soulever le voile de l'organisme pour tout soumettre à un même système. Espérons tout de la puissance du génie, mais ne cherchons point à deviner les découvertes, et n'admettons pas comme vérité tout ce qui paraît vraisemblable. Il se peut qu'un même lien unisse toute la matière et la suive dans ses nombreuses ramifications, mais jusqu'à présent nous n'avons point saisi la corde principale de ce réseau commun et nous sommes obligés, dans l'état actuel de la science, de convenir que l'organisme est en dehors des lois qui régissent la matière brute.

Chap. III. *De l'acide méconique.*

Ce corps est le moins connu de tous les produits essentiels de l'opium. Séguin, qui le premier en a signalé

l'existence, s'est borné à dire qu'il y avait dans l'opium un acide particulier qui jouissait de la propriété de développer une belle teinte rouge avec les dissolutions de fer au maximum. Cette unique observation ne lui aura sans doute pas paru suffisante pour constater la spécialité de cet acide, et il n'aura pas cru devoir lui donner un nom nouveau. Aussi la découverte en est-elle généralement attribuée à Sertuerner, qui quelques années plus tard parla de ce même acide, remarqua qu'il se sublimait, et l'appela *acide méconique*, sans rien ajouter à son histoire, pas même le moyen de l'extraire. C'est sans doute pour éviter d'éprouver de pareilles pertes que quelques chimistes se sont hâtés de donner des noms à des produits dont ils se réservent sans doute de nous démontrer l'existence un peu plus tard.

Les auteurs qui depuis cette époque ont fait mention de l'acide méconique, n'ont considéré comme tel que le sublimé qu'on obtient en soumettant ce qu'ils regardaient comme l'acide impur, à l'action de la chaleur. Je crois être en mesure de démontrer que jusqu'à présent on n'a point connu le véritable acide de l'opium, et que ce singulier produit mérite de fixer l'attention des chimistes.

Deux causes principales ont surtout contribué à retarder l'étude de l'acide méconique; c'est d'un côté la difficulté de pouvoir l'extraire et de l'autre, le peu de stabilité de ses propriétés. Aujourd'hui il se présente avec telles formes, et telles propriétés, qui, demain se seront éclipsées pour faire place à d'autres. On conçoit que de pareilles anomalies laissent dans un vague immense, et qu'on est peu tenté de poursuivre l'étude d'un

corps qui, après tout, ne semblait pas fait pour exciter un grand intérêt. Cependant il arrive assez souvent qu'on y apporte d'autant plus d'opiniâtreté qu'on est plus irrité par les obstacles, et que le zèle croît avec la difficulté. C'est sans doute là ce qui m'aura engagé d'aller plus avant; car j'y suis revenu à plusieurs reprises, et j'éprouve enfin aujourd'hui la satisfaction de n'avoir pas fait d'inutiles recherches.

Lorsque je répétai pour la première fois les expériences de Sertuerner, je substituai, pour séparer la morphine de la dissolution d'opium, la magnésie à l'ammoniaque, afin de m'assurer si l'alcalinité de la base organique ne dépendait pas de l'ammoniaque elle-même. En suivant ce mode, je remarquai qu'une grande partie de l'acide méconique était lui-même précipité par l'excès de magnésie à l'état de sous-sel insoluble. Je repris donc, pour obtenir cet acide, le précipité magnésien, après toutefois en avoir séparé la morphine à l'aide de l'alcool, et je le traitai d'abord à froid par de l'acide sulfurique affaibli afin d'enlever seulement l'excès de magnésie; j'ajoutais peu à peu de l'acide sulfurique tant qu'il se neutralisait, puis j'étendais d'eau et je lavais par décantation pour éliminer le sulfate de magnésie produit; cela fait, je mélangeais le dépôt lavé avec une assez forte proportion d'acide sulfurique étendu seulement de 2 ou 3 parties d'eau. Je soumettais ensuite à l'action de la chaleur, et après quelque temps de réaction je filtrais bouillant. L'acide méconique cristallisait par refroidissement, mais excessivement coloré et impur; il restait à en poursuivre la purificatoin jusqu'à ce qu'il ne contînt ni acide sulfurique ni magnésie. J'ai long-temps préparé ce que j'ap-

pelais l'acide *méconique brut* par ce procédé, qui me réussissait assez bien, mais que d'autres chimistes ont employé sans succès. Cela tenait sans doute à ce qu'ils n'avaient pas comme moi la précaution d'enlever préalablement l'excès de magnésie, et surtout à ce qu'ils étaient trop réservés sur l'emploi de l'acide sulfurique. Non-seulement il en faut une forte proportion, mais il est nécessaire de traiter le produit obtenu à diverses reprises par une nouvelle dose d'acide; autrement on ne recueille qu'un méconate acide de magnésie. Il est peu d'acides qui aient autant de tendance que l'acide méconique à faire des bi-sels avec les principales bases, et qui défendent avec autant de force les dernières portions qu'il retient.

J'ai dû renoncer à ce mode d'extraction depuis qu'on est généralement revenu, dans les laboratoires, à l'emploi de l'ammoniaque pour la séparation de la morphine. Quand on opère ainsi, une partie de l'acide méconique combiné à de la chaux et à de l'ammoniaque accompagne la morphine; l'autre, quoique dans le même état de combinaison reste dans le liquide. C'est ce méconate triple qu'on obtient pour résidu, quand on a épuisé, par l'alcool bouillant, le précipité ammoniacal. Si on veut en extraire l'acide méconique, on devra éviter d'employer dans ces traitemens du noir d'os, dont les sels calcaires viendraient s'ajouter au méconate et compliquer l'opération.

Pour obtenir le méconate de chaux et d'ammoniaque qui reste dans la liqueur, il faut la concentrer presqu'en consistance sirupeuse et l'abandonner au repos dans un lieu frais, pendant plusieurs mois. Il se forme avec le temps un dépôt grenu qu'on sépare en jetant sur une

toile serrée et soumettant à la presse. Il m'est arrivé une fois d'obtenir du méconate de potasse et d'ammoniaque au lieu de méconate de chaux. Je ne pourrais pas affirmer que ce méconate était tout formé dans l'opium, je n'avais pas fait moi-même l'extraction de la morphine de cette opération. Peut-être ce méconate résultait-il de quelque sel de potasse employé à mon insu, car on sait que chaque opérateur a ses tours de main, dont il a grand soin de faire mystère même à ceux qui le dirigent. Ce qu'il y a de bien certain, c'est que j'ai recueilli au moins 10 onces de méconate de potasse de ces eaux-mères, et que c'est la seule fois que cela ait eu lieu.

Enfin il existe encore un autre moyen de se procurer le méconate de chaux, et c'est sans doute le meilleur de tous ; nous en sommes redevables à William Gregory. Ce chimiste, au lieu d'extraire directement la morphine au moyen des alcalis, et de la purifier, comme nous le faisons, à l'aide de l'alcool, l'obtient d'abord à l'état de muriate par suite d'une double décomposition qui résulte de l'addition d'une quantité convenable de muriate de chaux. Les détails de ce procédé seront incessamment publiés dans le *Journal de Pharmacie* ; mais n'en voulant parler ici qu'en ce qui concerne l'acide méconique, je dirai que le méconate et le sulfate de morphine qui sont naturellement contenus dans l'opium, sont transformés, par le muriate de chaux ajouté, en muriate de morphine, qui reste dans la liqueur et qu'on obtient par évaporation et cristallisation, et en méconate et sulfate de chaux qui se précipitent en abondance sous forme pulvérulente. On lave bien ce précipité, qui est d'une couleur brune plus ou moins foncée, suivant son degré de pureté. On

se sert d'abord d'eau, puis d'alcool bouillant, et on le soumet ensuite au traitement que nous allons décrire :

Préparation de l'acide méconique.

Quel qu'ait été le mode d'obtention du méconate de chaux, il faut, pour lui enlever la base qui le sature, le traiter par des acides énergiques et les employer à haute dose; encore est-il que l'acide méconique a une telle tendance à faire des bi-sels qu'on ne saurait lui soustraire du premier traitement que la moitié de la base qui le sature, à moins qu'on ne mette une dose excessive d'acide et qu'on n'ait recours à l'action soutenue de la chaleur, mais alors l'acide méconique s'altère. Il faut donc de toute nécessité, pour éviter cet inconvénient, modérer la réaction et la rendre successive; ainsi on prend 100 parties de méconate brut, on le délaie dans 1000 parties d'eau chauffée à 90° environ, on agite vivement et on ajoute peu à peu autant d'acide muriatique pur, qu'il est nécessaire pour dissoudre la presque totalité du méconate. Une partie résiste, c'est du sulfate de chaux qui est plus lourd et plus blanc que le méconate. On verse immédiatement sur un filtre préalablement lavé à l'acide muriatique pour éviter que la dissolution ne se colore par le fer du papier; on obtient par refroidissement une grande quantité de cristaux légers et nacrés, ou de petites aiguilles brillantes : c'est du bi-méconate de chaux. On le réunit sur une toile serrée et on le soumet à la presse, puis on le dissout de nouveau dans une quantité suffisante d'eau chauffée à 90° c. et la dissolution étant faite, on y ajoute 50 gr. d'acide hydrochlorique pur. On chauffe de nou-

veau pendant quelques instans, mais on évite d'élever la température jusqu'à 100°; on retire du feu et on laisse refroidir. Ordinairement on enlève à cette reprise la majeure partie de la chaux restante. Quelquefois cependant il n'y a qu'une portion du bi-méconate de décomposé, et on s'en aperçoit à l'aspect des cristaux dont les uns, plus denses et souvent plus colorés, se précipitent promptement au fond du vase quand on vient de l'agiter, tandis que les autres, plus légers et plus blancs, restent plus long-temps en suspension : ceux-ci sont du bi-méconate qui a résisté à l'action de l'acide. Lorsque le refroidissement a été très lent, il arrive souvent que les cristaux d'acide méconique sont assez denses pour qu'on puisse les séparer du bi-méconate par simple lévigation, autrement il faut tout redissoudre et faire subir un traitement semblable au précédent. Enfin on ne cesse d'avoir recours à l'addition de l'acide hydrochlorique que quand les cristaux qu'on obtient ne laissent aucun résidu sensible, lorsqu'on les brûle sur une lame de platine. Lorsqu'on est arrivé à ce point on jette les cristaux sur un filtre lavé à l'acide hydrochlorique, on les arrose à diverses reprises avec de petites quantités d'eau froide pour les débarrasser de l'acide hydrochlorique dont ils sont imprégnés, et pour les en priver complètement on les dissout une dernière fois dans de l'eau pure et chaude. On pourrait considérer l'acide méconique ainsi obtenu, comme parfaitement pur, car il ne laisse aucun résidu de combustion, et le précipité qu'il forme avec le nitrate d'argent se redissout complètement dans l'acide nitrique pur. Cependant quelque soin qu'on ait pris, les cristaux ont une couleur de bois, et pour les obtenir parfaitement

blancs il faut les soumettre à un nouveau traitement qui consiste à broyer ces cristaux, ordinairement formés de belles écailles micacées, et à les délayer dans 3 ou 4 parties d'eau froide, puis on sature par l'addition successive d'une solution de potasse caustique étendue. 100 gr. d'acide méconique exigent ordinairement 55 gr. de potasse caustique sèche. Lorsque la saturation est opérée, on verse dans un matras l'espèce de bouillie plus ou moins épaisse qui en résulte, et on ajoute un peu d'eau, puis on chauffe, mais assez seulement pour dissoudre le méconate de potasse. Par le refroidissement le out se prend en masse ; on passe sur une toile et on soumet le magma à la presse. Les eaux-mères retiennent la matière colorante. On dissout de nouveau le méconate de potasse, et après refroidissement on l'exprime encore une fois ; il est alors du plus beau blanc. On évapore les eaux-mères pour en retirer le méconate qu'elles retiennent ; mais ces dernières portions sont toujours très colorées et peu propres à la préparation de l'acide méconique. Pour obtenir cet acide dans son plus grand état de pureté, on prend le méconate de potasse et on le soumet à un traitement en tout semblable à celui que je viens d'indiquer pour le méconate de chaux ; et si on a bien eu soin d'éviter à chaque dissolution une trop forte élévation de température, on obtient l'acide méconique en belles écailles blanches transparentes et micacées qui jouissent des propriétés suivantes :

Propriétés de l'acide méconique.

Cet acide ne paraît subir aucune altération au con-

tact de l'air ordinaire, mais lorsqu'on le soumet à une température de 100°, il devient opaque comme du gypse calciné, et il perd avec le temps jusqu'à 21,5 pour 100 de son poids. L'effet est plus prompt à une température de 120°. Ainsi privé de son eau de cristallisation, l'acide méconique étant redissout dans de l'eau chaude reprend par refroidissement sa forme et sa transparence premières; quatre parties d'eau bouillante suffisent pour le dissoudre; mais si cette dissolution se fait en vaisseaux clos, et qu'on ait adapté à la fiole qui contient le liquide un tube courbé de manière à pouvoir recueillir les gaz, on obtient, après avoir dégagé tout l'air de l'appareil, un fluide élastique qui trouble les eaux de chaux et de baryte, et qui est complètement absorbé par une dissolution de potasse. il se dégage donc de l'acide carbonique dans cette circonstance. Pour savoir si cette production était due au calorique seul, où si elle résultait de l'action simultanée de l'eau et de la chaleur, j'exposai à une température de 110° environ de l'acide cristallisé et séché au contact de l'air. L'appareil était disposé de manière à pouvoir recueillir tous les produits. On vit immédiatement de l'humidité ruisseler dans le tube, et de l'eau de chaux que traversait l'air qui se dégageait, fut immédiatement troublée; mais à mesure que la dessication faisait des progrès, le dégagement de gaz se ralentissait, et il cessa bientôt complètement.

Cependant il s'en produisait de nouveau dès qu'on introduisait un peu d'eau dans le tube qui contenait l'acide méconique. Ainsi point de doute, l'eau contribue à cette formation d'acide carbonique, mais ici se présente tout naturellement une autre question.

Ce développement d'acide carbonique est-il la conséquence d'une décomposition totale d'une portion d'acide méconique, ou bien ne résulte-t-il que d'une réaction entre ses principes, et n'amène-t-il qu'une simple modification de composition? C'est ce que nous allons examiner dans le paragraphe suivant.

Lorsqu'on s'est borné à chauffer de l'acide méconique cristallisé, à une température sèche qui n'excède pas 120°, nous avons vu qu'il ne subissait d'autre altération apparente que de perdre son eau de cristallisation et sa transparence, et qu'on pouvait lui faire reprendre son premier aspect en le faisant dissoudre dans de l'eau chaude, et le laissant cristalliser. Mais il en est tout autrement lorsqu'on soumet à une ébullition soutenue une dissolution d'acide méconique écailleux. Tant que l'ébullition a lieu, il y a dégagement continuel d'acide carbonique, et on voit en même temps la liqueur, qui d'abord était incolore, prendre peu à peu une teinte jaunâtre qui se fonce de plus en plus et finit par atteindre le rouge brun foncé. Le même effet a lieu, quoique plus lentement, à la simple chaleur du bain-marie. Cette réaction est très-lente, car elle peut durer plusieurs jours, quoique n'agissant que sur de petites quantités. Néanmoins, avec de la patience et en ayant soin de renouveler l'eau de la dissolution au fur et à mesure du besoin, on peut arriver à son terme. Le dégagement du gaz cesse sans que tout l'acide soit détruit, et ce qui reste présente de nouvelles propriétés; mais avant de les indiquer, il est essentiel d'observer qu'il y a eu ici altération et altération profonde produite sous la seule influence de l'eau. Ce fait, à mon avis, est bien digne de

remarque, et surtout bien capable de nous armer de défiance contre les corps nouveaux que nous obtenons à la suite des divers traitemens qu'on fait subir aux matières organiques. Quoi qu'il en soit, je poursuis et vais chercher à déterminer ce que devient l'acide méconique soumis à cette influence.

Nous l'avions pris en belles écailles transparentes, incolores, perdant 21,5 pour cent d'eau par la chaleur; soluble dans quatre parties d'eau bouillante, tandis qu'après sa longue ébullition dans l'eau, les cristaux qui se précipitent sont durs, grenus, d'une couleur très intense. Ils ne contiennent plus d'eau de cristallisation, et ils exigent au moins 16 parties d'eau bouillante pour se dissoudre; mais c'est toujours un acide, et un acide très énergique rougissant fortement, comme le précédent, les dissolutions de fer au *maximum*.

Voilà donc deux acides dont l'un préexiste dans l'opium, tandis que l'autre n'est que le résultat d'une altération; reste à savoir si cette altération est telle que cela constitue deux acides distincts.

Avant de procéder à de nouvelles recherches, remarquons que quand le second acide est obtenu par le moyen que nous venons de décrire, on ne peut rien conclure des différences que présentent ces deux corps, parce qu'on pourrait objecter qu'elles dérivent de la matière organique qui s'est formée par suite de la réaction indiquée, et dont une partie reste inhérente à l'acide qui en est fortement coloré. Il est heureusement possible d'obtenir la même modification sans qu'elle résulte de cette longue réaction. Ainsi lorsqu'on fait bouillir un méconate de chaux ou de potasse avec un acide capable d'en

déterminer la décomposition, le dégagement d'acide carbonique se manifeste également et même par fois d'une manière si rapide, qu'on ne peut agiter le vase sans qu'il se produise une véritable effervescence.

Il paraît que cette prompte réaction ne permet pas à la même matière colorante de se développer, du moins en aussi grande quantité, ou peut-être est-elle détruite à mesure qu'elle se produit. Ce qu'il y a de certain, c'est que l'acide qu'on obtient ainsi, sans être aussi incolore que le premier, l'est infiniment moins que celui produit par l'eau seule. Il a ordinairement une teinte jaunâtre, qui dépend en grande partie de sa plus forte cohésion, et qu'on peut lui enlever en le passant au noir d'os purifié. Cet acide anhydre est le seul que j'aie connu pendant long-temps, parce que je soumettais toujours les liquides à l'ébullition pour faciliter la décomposition des méconates, et j'ai obtenu parfois l'acide méconique en concrétions hémisphériques très volumineuses et aussi dures que de la pierre. Tous les chimistes qui se sont occupés de l'acide méconique n'ont considéré comme pur que celui obtenu par sublimation, et ils ont supposé que l'acide dont nous venons de faire mention contenait une matière organique qui lui était étrangère. Nous allons voir ce qu'on doit penser de cette opinion.

Le moyen le plus prompt et le plus certain de savoir à quoi s'en tenir sur les véritables rapports qui existent entre ces acides est sans contredit d'en faire l'analyse élémentaire et d'en déterminer la capacité de saturation, et enfin d'étudier comparativement leurs principales combinaisons, et telle est en effet la marche que j'ai suivie.

Je commencerai par faire observer qu'aucun de ces trois acides, que je distinguerai désormais sous les épithètes d'*hydraté*, d'*anhydre* et de *pyrogéné*, n'a fourni, par sa combustion avec l'oxide de cuivre, la plus légère trace d'azote. Cela posé, voici la moyenne des résultats fournis par plusieurs analyses de chacun de ces trois acides. J'ai eu recours à la méthode décrite par Liebig dans le numéro de juin, *Annales de Chimie et de Physique*, 1831.

Acide méconique anhydre.

Acide employé 0,500.

Première expérience.		Deuxième expérience.	
Acide carbonique..	0,821	Acide carb.	0,816
Eau	0,167	Eau	0,162

d'où

Oxigène..........	50,865	Oxigène...	51,283
Hydrogène	3,708	Hydrogène.	3,593
Carbone	45,427	Carbone...	45,124
	100,000		100,000

Moyenne.

Oxigène.......	51,073
Hydrogène.....	3,651
Carbone.......	45,276
	100,000

nombres qui correspondent à

Carbone	6,930	atomes.
Hydrogène	6,870	
Oxigène	6,000	

En adoptant la formule

$$C^7\ H^7\ O^6,$$

on aurait pour la composition de l'acide méconique anhydre les nombres suivans, qui se rapprochent autant qu'on peut le désirer des précédens :

Oxigène.......	50,901
Hydrogène.....	3,705
Carbone.......	45,394
	100,000

Acide méconique hydraté.

Acide employé 0,500.

Première expérience.		Deuxième expérience.	
Acide carbonique.	0,738	Acide carb.	0,745
Eau.............	0,205	Eau.......	0,200

d'où

Carbone	40,811	Carbone...	41,199
Hydrogène	4,543	Hydrogène.	4,436
Oxigène	54,646	Oxigène...	54,365
	100,000		100,000

En atomes.

C....	6,849	*C*....	6,939
H....	9,324	*H*....	9,149
O....	7,000	*C*....	7,000

ou

$$C^7 H^9 O^7$$

ou

$$C^7 H^7 O^6 + H^2 O^1.$$

Analyse comparative des deux méconates de plomb.

1 gr. de méconate de plomb laisse après sa combustion une quantité de métal et d'oxide correspondante au poids total de

	Oxide de plomb....	0,541
d'où	Acide méconique...	0,459

Ce qui donne le nombre 1183,133 pour le poids atomique de l'acide méconique. Le calcul indique que cet atome devrait peser 1178,745, nombre comme on le voit très rapproché du précédent.

1 gr. de méconate de plomb, fait avec l'acide hydraté, brûlé par l'oxide de cuivre, donne

Acide carbonique..	0,756
Eau..............	0,151

1 gr. de celui fait avec l'acide anhydre, produit

Acide carbonique..	0,760
Eau..............	0,149

Ce qui établit de la manière suivante la composition de ces sels :

	Méconate de l'acide hydraté.	Méconate de l'acide anhydre.
Oxide de plomb..	54,100	54,100
Carbone........	21,014	20,903
Hydrogène......	1,674	1,674
Oxigène........	23,212	23,323
	100,000	100,000

Ces nombres traduits en atomes donnent pour leur moyenne,

C......	7,080
H.....	6,916
O.....	6,000

ou

$$C^7\ H^7\ O^6.$$

100 parties de l'acide hydraté perdent, par simple dessication 21,5 d'eau de cristallisation, quantité qui correspond à 3 atomes d'eau. Il y a donc dans cet acide 4 atomes d'eau, dont 3 peuvent être éliminés par la chaleur, et le quatrième alors seulement qu'il se combine avec les bases.

L'acide pyro-méconique a donné, en le brûlant par l'oxide de cuivre, pour 0gr,500 :

Eau	0,164
Acide carbonique	0,966

d'où

Hydrogène.........	3,637
Carbone...........	53,420
Oxigène...........	42,943

En atomes.

Carbone...........	9,7638
Hydrogène.........	8,1432
Oxigène...........	6,0000

nombres qui se rapprochent beaucoup de la formule

$$C^{10} H^{8} O^{6} \text{ ou } C^{10} H^{6} O^{5} + H^{2} O.$$

Le pyro-méconate de plomb a été trouvé formé de

Oxide..........	0,517
Acide..........	0,483

D'autre part, 1 gr. pyro-méconate de plomb sec a donné par l'oxide de cuivre :

Eau	0,122
Acide carbonique ..	1,035

ou

Hydrogène.......	2,816
Carbone.........	59,281
Oxigène.........	37,903

En Atomes.

Hydrogène.......	5,975
Carbone.........	10,220
Oxigène.........	5

$$H^{6} C^{10} O^{5}.$$

Cet acide perd donc 1 atome d'eau par sa combinaison avec l'oxide de plomb. Son poids atomique calculé serait de 1301,814; celui déduit de l'expérience est de 1307,8.

Sa capacité de saturation est de 7,681 ou le cinquième de l'oxigène qu'il contient.

Toutes ces analyses concourent à démontrer d'une manière évidente, que ces trois acides sont tout-à-fait distincts les uns des autres, et que le premier ne diffère du deuxième qu'en ce qu'il renferme trois atomes d'eau de cristallisation, qu'une température de 100° suffit pour lui faire perdre, plus un atome d'eau de composition qu'il n'abandonne qu'en se combinant aux bases énergiques. Ces résultats me parurent d'autant plus satisfaisans, qu'en lisant le beau mémoire de Berzélius sur les acides tartrique et racémique, j'avais été tellement frappé de certaines analogies entre les propriétés de ces isomères et celles de mes deux acides méconiques, que je conçus dès ce moment l'espoir de fournir un nouvel exemple d'isomérie. Cependant j'étais loin, je l'avoue, de prévoir alors que je serais assez heureux pour faire naître moi-même cette isomérie, en suivre les progrès et en assigner les causes. Ces curieuses observations nous conduisent, si je ne m'abuse, à élever des doutes sur la préexistence de l'acide racémique dans le tartre, et nous autorisent à le considérer comme le résultat d'une réaction entre les principes de l'acide tartrique. Cette opinion acquiert d'autant plus de probabilité que M. Pelouze, jeune chimiste d'un mérite bien reconnu, a fait d'inutiles tentatives pour trouver l'acide racémique dans les principales variétés de tartre du commerce. Quoi qu'il en soit, j'ai voulu, avant d'admettre une complète analogie, m'assurer si les deux acides méconiques qui, une fois combinés aux bases, n'offrent plus qu'une composition identique, pouvaient être reproduits avec leurs

qualités premières, et j'ai vu, en effet, qu'en décomposant les deux méconates de plomb par l'hydrogène sulfuré, j'obtenais d'une part de l'acide hydraté, et de l'autre de l'acide anhydre; ainsi, il n'est plus permis d'en douter, ces deux acides sont de véritables isomères, et je dois, pour me conformer à la nomenclature établie par Berzélius, désigner désormais l'acide anhydre, qui est le dérivé, par le nom d'acide *para-méconique*.

Quand on soumet l'un ou l'autre de ces deux acides à une distillation sèche, ils fournissent environ le cinquième de leur poids d'un acide volatil très-fusible, dont les premières portions passent presque incolores et toujours accompagnées d'humidité imprégnée d'acide acétique. A cette époque de la distillation, il ne se dégage aucun gaz; mais lorsque la chaleur devient plus intense, il se produit une huile empyreumatique qui se fige avec l'acide dans le col de la cornue et colore le produit; en même temps il se développe de l'acide carbonique mélangé d'une très-petite quantité de gaz inflammable. Sur la fin de l'opération, et lorsque la chaleur est toujours soutenue, on voit se grouper à la voûte de la cornue quelques longues aiguilles d'un blanc mat, ramifiées en barbes de plumes, difficilement fusibles, très acides et peu solubles, rougissant les dissolutions de fer au maximum. Il m'a été malheureusement impossible d'en faire un examen plus étendu; car, non-seulement il s'en produit fort peu, mais en outre les cristaux qui n'aparaissent qu'à la fin de la distillation sont presque toujours détruits par les progrès de la chaleur. Je le regrette d'autant plus que j'aurais été bien curieux de m'assu-

rer si ce second acide pyrogéné, qui à coup sûr est différent du premier, n'est point son isomère.

J'espère pouvoir reprendre un jour cette question ; mais, revenant à mon sujet, je dirai qu'il suffit pour purifier l'acide pyro-méconique ordinaire, de le pulvériser et de le tenir long-temps comprimé entre des doubles de papier joseph, pour le priver de l'acide acétique et de la majeure partie de l'huile empyreumatique dont il est imprégné, puis on le dissout à chaud, soit dans l'eau, soit dans l'alcool pour l'obtenir cristallisé par refroidissement. C'est le seul, comme je l'ai déjà dit, qui ait été connu et étudié; voici les propriétés qui lui ont été reconnues : cet acide est incolore et peut être sublimé de nouveau et sans reste; il se dissout également bien dans l'eau et dans l'alcool. Cependant celui-ci, à température égale, en dissout davantage; il se fond entre 120 et 125°, et coule comme une huile. Du reste, on ne peut guère compter sur ce qu'on a dit de ses combinaisons salines, car il est à remarquer qu'on les a souvent obtenues directement avec l'infusion d'opium, et que dans ce cas on a eu tantôt affaire à l'un des acides dont il a été mention, tantôt à l'autre. De là vient qu'on attribue le peu de solubilité des méconates de chaux et de baryte à des matières étrangères, attendu, dit-on, que l'acide sublimé ne précipite par aucune de ces bases. Avec un peu plus d'attention, on eût reconnu que ces différences de solubilité dépendaient, non de matières étrangères, mais de la nature même des acides qui faisaient partie de ces combinaisons.

Ainsi la plupart des méconates à bases terreuses ou métalliques sont peu solubles, et le contraire a lieu en gé-

néral pour les pyro-méconates. Cependant celui de plomb est à peu près insoluble, quoique l'acétate de plomb versé dans une dissolution d'acide pyrogéné n'y occasionne pas de précipité ; mais cela tient uniquement à ce que ce sel est soluble dans un excès de son propre acide ou dans l'acide acétique. Il faut donc le préparer avec l'oxide de plomb hydraté, et c'est alors qu'on peut juger de son peu de solubilité ; car aussitôt que l'acide approche de la saturation on voit tout le méconate se déposer.

La capacité de saturation de cet acide, déduite de son analyse et de la composition du méconate de plomb, a été trouvée assez forte, bien qu'inférieure à celle des deux autres. Cependant, si on sature des poids égaux de ces trois acides par une même solution alcaline, on trouve une prodigieuse différence entre les quantités d'alcali absorbé. L'acide pyrogéné n'exige guère que le cinquième des deux autres pour manifester une réaction sensiblement alcaline ; et, chose fort étrange, c'est que les cristaux qui se forment dans cette liqueur alcaline sont de l'acide presque pur. Il semblerait que ces deux corps ne peuvent se combiner par leur contact, du moins à la température ordinaire. Je me propose d'étudier ce phénomène de plus près et d'en rechercher la cause.

En exécutant cette saturation comparative, il est encore une autre observation curieuse à faire, c'est que la solubilité des sels marche en raison inverse pour les acides méconique et para-méconique. Ainsi quand le premier a à peu près atteint la moitié de sa saturation, on voit le bi-méconate de potasse, qui est fort peu soluble, se précipiter, tandis que l'autre, arrivé au même

point, reste parfaitement dissous. On remarque précisément le contraire lorsque la saturation s'achève ; le bi-méconate se redissout peu à peu, et le liquide reprend toute sa transparence quand il contient assez d'alcali, mais le para-méconate se précipite quand il est saturé. Il en est de même pour l'ammoniaque ; le bi-méconate de cette base est très-peu soluble.

Les acides méconiques résistent fortement à l'action de l'acide sulfurique, et c'est à tort qu'on a dit tout récemment qu'on devait craindre d'employer, pour la décomposition du méconate de baryte, un excès d'acide sulfurique, parce que l'acide méconique serait charbonné. Ce n'est qu'après un long temps d'ébullition que l'acide sulfurique, même à 66, réagit assez fortement sur l'acide méconique pour qu'il y ait dégagement d'acide sulfureux, et le liquide conserve la propriété de rougir les dissolutions de peroxide de fer presque indéfiniment ; mais avec l'acide nitrique il en est tout autrement ; la réaction est si prompte qu'on ne peut l'exercer que sur de petites quantités à la fois, autrement il y a projection du mélange. Il se produit par cette réaction une très grande quantité d'acide oxalique. Quant à l'acide muriatique, il n'exerce d'autre influence sur l'acide méconique que de diminuer sa solubilité dans l'eau.

Je n'entrerai pas dans de plus longs détails sur ces combinaisons, je craindrais d'abuser de l'indulgence de l'Académie, et je me hâte de terminer, par la remarque suivante, ce chapitre déjà trop long.

Lorsqu'on voit ainsi une série de corps qui semblent dériver les uns des autres, la première idée qui s'offre à l'esprit, c'est que ces corps ont un type commun qui se

trouve plus ou moins modifié par des matières étrangères ; mais s'il en était ainsi pour le cas qui nous occupe, la capacité de saturation irait toujours croissant à mesure qu'on approcherait davantage de la pureté, et à ce compte notre acide pyrogéné devrait l'emporter, par sa capacité, sur les deux autres, et c'est précisément le contraire qui arrive. Cependant, si nous observons que ces trois acides méconiques conservent au milieu de toutes ces perturbations une propriété commune qui est comme le type de la famille, celle de rougir les persels de fer, il nous faudra bien admettre l'existence d'un radical inamovible qui porte son caractère essentiel partout.

On me permettra sans doute de rappeler ici que j'ai toujours insisté sur l'existence probable des radicaux composés pour les acides organiques, et que j'ai formellement annoncé, conjointement avec M. Boutron, que l'acide benzoïque ne préexistait que par son radical dans l'huile essentielle d'amandes amères. Cette idée, qui pouvait sembler paradoxale alors, vient d'être confirmée par les nouvelles expériences de M. Liebig, et elle donnera, soyons-en certains, la clef d'un grand nombre de phénomènes dont les explications laissent beaucoup à désirer.

Berzélius, dans le cinquième volume de son *Traité* (p. 163), nous a fait apercevoir que la cinchonine et la kinine pouvaient être considérées comme deux oxides différens d'un même radical. Les dernières recherches de M. Pelletier l'ont conduit à donner encore plus d'extension à ces nouvelles vues, et on remarque que de toutes parts nous pénétrons plus avant dans la composition organique ; mais on ne peut se dissimuler qu'il

reste encore beaucoup à faire pour débrouiller cet immense chaos.

Chapitre IV.

A mesure que l'analyse organique fait des progrès, nous demeurons plus convaincus qu'une des grandes difficultés qu'elle présente, est d'extraire les corps tels qu'ils préexistent; car leurs élémens, et nous venons d'en acquérir de nouvelles preuves, sont souvent unis par un lien si faible que sous les moindres influences nous les voyons varier et d'ordre et de proportion. On ne pourra donc compter désormais sur les résultats d'une analyse de ce genre, qu'autant qu'on aura eu recours à des moyens d'extraction simples et presque mécaniques, ou bien lorsque les mêmes produits auront été obtenus par des méthodes différentes.

J'ai été chargé, il y a peu de temps, par la Société de Pharmacie, d'examiner un procédé qui a été proposé par M. William Grégory d'Edimbourg, pour extraire la morphine. Ce procédé consiste à faire dissoudre, comme d'habitude, l'opium dans l'eau, à rapprocher la dissolution en consistance convenable, et à décomposer par une dissolution de muriate de chaux. Il se forme un précipité de méconate de chaux, et la morphine est retenue dans la liqueur à l'état de muriate; on rapproche pour faire cristalliser le sel, et on réitère les cristallisations pour l'obtenir parfaitement blanc; puis on décompose le muriate pour isoler la morphine.

La première fois que je répétai ce procédé, j'en fus peu satisfait et je n'obtins guère que la proportion ordi-

naire de morphine, tandis que l'auteur l'annonçait devoir être plus élevée d'un bon tiers ; présumant que cette différence pouvait dépendre des qualités d'opium employées de part et d'autre, j'écrivis à M. Grégory pour le prier de me céder quelques livres de son opium ; il eut l'obligeance de m'en envoyer un échantillon, et il me fit observer qu'il ne décomposait point son muriate, attendu que ce sel avait été substitué en Écosse, avec le plus grand avantage, à toutes les autres préparations d'opium : je fis donc un nouvel essai, et je partageai cet échantillon en deux parties égales ; l'une fut traitée par la méthode de Grégory, pour en obtenir le muriate ; l'autre fut soumise au traitement habituel, pour en extraire immédiatement la morphine.

Je reconnus bientôt que l'opium de Grégory était supérieur à celui que nous trouvons ordinairement dans le commerce ; mais la quantité de morphine que j'obtins de l'un des deux essais était loin de représenter la proportion de muriate recueillie dans l'autre, bien que ce sel, parfaitement blanc, ne retint aucune portion d'eau de cristallisation. Je soupçonnai donc que le muriate de Grégory renfermait quelque chose d'étranger ; je le soumis à différens essais qui ne m'y firent rien découvrir. Je supposai d'abord que ce muriate s'était trisulé avec la chaux ; mais la calcination n'y décelait pas la plus légère trace de matière inorganique ; une dernière expérience me parut propre à obtenir quelque certitude à cet égard.

Je pris poids égaux de muriate de Grégory et de muriate fait directement avec de la morphine très-pure ; je les décomposai l'un et l'autre par de l'ammoniaque, en me mettant rigoureusement dans les mêmes circon-

stances pour les deux cas. J'avais agi sur 5 gr. Le muriate de Grégory me fournit 4^{gr},10 de morphine et l'autre 4^{gr},55.

Frappé de cette différence, et n'en pouvant trouver la cause, ayant opéré sur une trop petite quantité, je résolus d'en répéter l'expérience en grand. 100 livres d'opium furent mises en traitement à ma fabrique, et l'opération fut confiée à M. Berthemot, jeune chimiste qui s'est déjà fait connaître avantageusement par plusieurs observations intéressantes qui ont été publiées dans les recueils périodiques; elle fut conduite avec tout le soin possible et eut un plein succès.

Ce fut à cette époque que MM. Pelletier et Couerbe firent connaître les intéressantes découvertes de la narcéine et de la méconine; c'était un motif de plus pour éveiller notre attention et rechercher ces nouveaux produits, que je n'avais pas encore eu le bonheur de rencontrer. L'occasion était belle; le procédé de Grégory étant d'une extrême simplicité, on avait droit de s'attendre à obtenir tous les produits sans altération, et j'avais fondé les plus grandes espérances sur nos prochains résultats. Cependant l'opération touchait à son terme, sans que nous eussions aperçu la moindre particularité. Enfin il ne nous restait plus qu'à décomposer le muriate pour rechercher la cause du déchet observé primitivement. Je fis opérer sur un kilogramme seulement, et le poids de morphine obtenue fut encore cette fois inférieur à ce que comportait la proportion de muriate employé. Les eaux-mères réunies aux eaux de lavages furent évaporées, et après concentration convenable nous obtînmes une masse cristalline, qui, soumise à la

presse, présenta les caractères de l'union triple d'une matière organique, de l'acide hydrochlorique et de l'ammoniaque.

Brûlés sur une lame de platine, ces cristaux ne laissaient aucun résidu; l'ammoniaque ne formait pas de précipité dans leur solution. Cependant, si on broyait ces cristaux avec une dissolution de potasse caustique un peu étendue, il s'en exhalait une forte odeur d'ammoniaque, et on voyait se réunir au fond du vase une petite masse translucide et visqueuse qui semblait être une matière grasse. Je crus enfin avoir rencontré la *méconine*, mais en poursuivant l'examen je reconnus bientôt que c'était un corps tout différent; en effet, le globule visqueux qui s'était réuni au fond de la capsule perdit peu à peu de sa transparence, et tout en devenant opaque il augmenta de volume et acquit une telle consistance, qu'une fois séparé de la liqueur surnageante, et lavé avec une petite quantité d'eau froide, je pus le réduire en poudre; une portion de cette matière, qui paraissait s'être transformée en une espèce d'hydrate, fut soumise à l'action de l'eau bouillante; elle fut dissoute en partie et communiqua à l'eau une alcalinité très prononcée; ce n'était donc point de la méconine, du moins à s'en rapporter à ces simples essais; mais pour acquérir plus de conviction à cet égard, je cherchai à obtenir ce produit dans son plus grand état de pureté, et mon premier soin fut de soumettre la masse cristalline, dont j'ai déjà fait mention, à une nouvelle cristallisation. J'obtins cette fois de petites houppes soyeuses et mamelonnées parfaitement blanches qui ne contenaient plus d'ammoniaque. L'eau-mère en fut soustraite à l'aide de

papier joseph, et je traitai une certaine quantité de ces cristaux par une solution de potasse caustique. Les mêmes phénomènes déjà indiqués se reproduisirent, et je recueillis tout l'hydrate pulvérulent qui s'était déposé au fond de la capsule; je le lavai en l'arrosant de temps à autre avec de petites quantités d'eau froide, puis je laissai sécher et je le traitai par de l'éther bouillant, que l'expérience m'avait démontré être son meilleur dissolvant. Une partie seulement de cette poudre fut dissoute, l'autre résista. La dissolution qui ramenait au bleu le tournesol rougi fut abandonnée à une évaporation spontanée; il se forma bientôt sur les parois supérieures du vase, et à une assez grande distance du niveau du liquide, de petites plaques radiées dures et transparentes qui devenaient autant de centres de cristallisation alimentés par des stries ascendantes; cette cristallisation était fort limitée, et l'évaporation ne semblait plus faire de progrès; le résidu liquide avait acquis une consistance presque sirupeuse. Pensant que l'eau était probablement nécessaire à la formation des cristaux; j'en ajoutai, et je vis immédiatement se précipiter une foule de petites aiguilles très blanches, dont le nombre augmenta à tel point que la masse en fut presque solidifiée; j'ajoutai encore un peu d'eau, et je jetai le tout sur un filtre; ces cristaux une fois séchés ont présenté les caractères suivans :

Exposés à la chaleur sur une lame de platine, ils brûlent avec flamme et ne laissent aucun résidu. Chauffés dans un tube recourbé, ils n'entrent en fusion qu'à 150° environ; si on laisse refroidir immédiatement après la fusion, le tout ne présente qu'une masse cristalline; mais si on continue l'action de la chaleur, le liquide

oléagineux grimpe le long des parois, semble fuir la chaleur, mais ne se volatilise cependant pas; délayés dans l'eau, ils manifestent une alcalinité très sensible, même à froid :

1000 parties d'eau	à 15°	en dissolvent	12,6
1000	à 43		37
1000	à 100		58,8

Lorsqu'on en ajoute dans l'eau bouillante plus qu'elle n'en peut dissoudre, l'excès entre en fusion et forme, ainsi que la méconine, une couche comme huileuse au fond du vase; cette solution aqueuse fournit, par un refroidissement bien ménagé, des cristaux transparens et parfaitement terminés.

Cette matière, à laquelle j'ai donné le nom de *codéine*, est insoluble dans les solutions alcalines; elle se combine bien avec les acides et forme de véritables sels; le nitrate surtout cristallise avec la plus grande facilité.

1 gr. d'acide muriatique sec sature 7,837 de *codéine*.

Le même poids d'acide sature 7,88 de morphine. On voit que ces deux capacités de saturation sont infiniment rapprochées.

La teinture de noix de galle détermine un abondant précipité dans les dissolutions de codéine, ce qui la distingue essentiellement de la morphine, dont elle diffère d'ailleurs par beaucoup d'autres caractères; ainsi l'acide nitrique ne la colore point en rouge : elle ne bleuit pas par les persels de fer, etc.

Son analyse élémentaire a fourni les résultats suivans :

Produits en centièmes..............	Carbone....	71,339
	Azote......	5,353
	Hydrogène..	7,585
	Oxigène.....	15,723
		100

Divisant chacun des nombres précédens par les poids atomiques correspondans, on obtient.................	Carbone...	0,93330
	Azote.....	0,06047
	Hydrogène.	1,21550
	Oxigène....	0,15720

Partant comme Liebig de 2 d'azote, et établissant les proportions suivantes :

0,06047 : 0,9333 :: 2 : x,
etc., etc.

on a :

Carbone....	30,86
Azote......	2,00
Hydrogène..	40,20
Oxigène....	5,19

Ou en nombres ronds

$$C^{31} + Az^{2} + H^{40} + O^{5}$$

Calculant d'après cette formule le poids atomique de la codéine, on obtient le nombre... 3296,206

Ce poids, déduit de la capacité de saturation prise avec le gaz hydrochlorique sec, donne............. 3250,93

On trouve par expérience que 100 de codéine contiennent 6,5 d'eau, d'où on tire la proportion suivante : 93,5 : 6,5 :: 3296,2 : $x = 229,10$. Divisant ce nom-

bre par 112,48, poids de l'atome d'eau, on a pour quotient 2,03, d'où on peut conclure que la codéine hydratée contient 1 at. de codéine et 2 at. d'eau.

Voilà donc encore une nouvelle substance trouvée dans l'opium, et on m'excusera sans doute si, par une prédilection bien naturelle, je la considère comme plus importante que la plupart des autres ; au reste on en jugera par les motifs que je vais exposer.

Je rappellerai d'abord que ce nouveau produit est obtenu directement, et sans avoir passé par toutes les filières qui autorisent à craindre une altération plus ou moins profonde. Elle marche de pair avec la morphine, la suit dans sa combinaison avec l'acide muriatique, et son extraction n'offre aucune difficulté; on ne voit donc nulle raison pour émettre plus de doutes sur la préexistence de l'une que de l'autre. De plus elle est alcaline, et à ce caractère se rattache nécessairement un grand intérêt, car toutes les substances de ce genre ont une action plus ou moins marquée sur l'économie animale. Or, on sait que la morphine, qui a passé jusqu'à présent pour l'uniqne principe actif de l'opium, n'en réunit cependant pas toutes les propriétés, et il y a long-temps que nous sommes avertis par les physiologistes qu'il reste là une lacune à remplir. La codéine viendra, selon toute apparence, démontrer la justesse de leur observation, et déjà je puis annoncer que le jeune docteur Kunckel, à qui j'ai remis une petite quantité de cette nouvelle base, s'est assuré qu'elle a une action très-prononcée sur la moelle épinière, et qu'elle ne paralyse pas comme la morphine les parties postérieures. Elle se rapproche beaucoup, selon M. Kunckel, de l'action qu'exerce l'opium

lui-même sur l'économie animale. Il a pu se convaincre d'ailleurs que, prise à une dose un peu élevée, elle est réellement délétère.

Ainsi, nous le voyons, il y a tout à attendre de cette substance considérée comme complément de l'opium, et si cet espoir se réalise, cela viendra nous dire pourquoi les praticiens d'Édimbourg préfèrent employer le muriate de Grégory à toutes les autres préparations d'opium.

Sur *le peroxide de Bismuth ;*

Par M. A. Stromeyer.

Cet oxide est très peu connu ; son existence est même à peine mentionnée dans les traités de chimie. Néanmoins, il a été découvert depuis long-temps par MM. Bucholz et Brandes (*Schweigger's journal für Chemie und Physik*, XXII, pag, 27-34). Ils l'ont obtenu en faisant l'analyse d'un minéral de bismuth.

Ayant à séparer un mélange de silice et d'oxide de bismuth, ils le fondirent avec de la potasse caustique ; et en traitant par l'eau il leur resta une poudre jaune d'ocre qui dégageait du chlore avec l'acide hydrochlorique, mais se dissolvait sans effervescence après une calcination qui lui fit perdre de son poids. Chauffée dans un creuset brasqué, elle fut réduite en bismuth métallique. Quoique ces expériences prouvassent évidemment l'existence d'un peroxide de bismuth incapable de former des combinaisons avec les acides, la composition

qu'ils lui avaient trouvée était très invraisemblable et en opposition avec celle de l'oxide jaune (1). Comme au surplus il résultait de leur propre travail que cet oxide contenait encore des substances étrangères (2), et que d'ailleurs aucun de ces chimistes ne publia plus tard quelque chose sur ce sujet, il est facile d'expliquer que l'on ait regardé depuis l'existence de cet oxide comme problématique. Cependant leurs observations sont fondées quant à l'existence d'un peroxide.

Quand on chauffe l'oxide jaune de bismuth à une chaleur modérée avec de la potasse, le mélange devient brun, et après le lavage il reste une poudre brunâtre qui dégage du chlore avec l'acide hydrochlorique. Seulement cette méthode n'est pas avantageuse pour le préparer, parce qu'il ne s'y forme qu'une petite quantité de vrai peroxide.

J'ai trouvé qu'on le peut obtenir plus facilement en traitant l'oxide de bismuth par un chlorure d'oxide. La méthode la plus avantageuse est de chauffer l'oxide obtenu par la calcination du sous-nitrate, avec une dissolution de chlorure de potasse ou de soude qu'on se pro-

---

(1) Ils fixaient à 50 pour 100 la quantité d'oxigène contenue dans le peroxide, mais assuraient en même temps qu'en le réduisant en protoxide par la calcination, il perdait 33 pour 100. Comme le protoxide contient environ 10 pour 100 d'oxigène, les 67 parties d'oxide restantes contiendraient 6,7, ce qui donne en tout 39,7, nombre différant encore de 10 de leur analyse.

(2) La dissolution dans l'acide hydrochlorique fut précipitée en brun par le ferrocyanate de potasse; l'oxide restant après la calcination était de couleur grise.

cure le plus aisément en décomposant le chlorure de chaux par les sous-carbonates alcalins. A froid, la réaction n'est que faible, et même à l'aide de la chaleur elle ne procède que lentement, de sorte qu'il faut continuer l'ébullition pendant quelque temps. L'oxide de bismuth prend d'abord une belle couleur jaune d'ocre, et passe enfin au brun foncé. On le lave alors complètement, et, pour éloigner le protoxide qui peut rester, on le traite à froid avec de l'acide nitrique pas trop étendu (environ 1 p. d'acide sur 9 p. d'eau), mais libre d'acide nitreux. On l'ajoute en excès pour éviter la formation d'un sous-nitrate de bismuth. On lave ensuite, d'abord avec de l'acide étendu, puis avec de l'eau; on dessèche à une douce chaleur.

Au lieu de l'oxide, j'ai essayé d'employer directement le sous-nitrate en ajoutant à la solution du chlorure une quantité suffisante de potasse pour enlever l'acide nitrique : mais j'observai qu'il se formait alors un sous-chlorure de bismuth qui n'est pas décomposé par les alcalis caustiques ou carbonatés. On le peut enlever par l'acide nitrique, mais comme cet oxide ne se dissout qu'avec difficulté, il est préférable d'employer l'oxide pur. Le sous-chlorure doit son origine à la décomposition mutuelle du nitrate de bismuth et du chlorure de sodium. Quand on décompose le sel de bismuth d'avance par la potasse, et qu'on emploie l'oxide hydraté obtenu, on peut avoir l'oxide aussi pur. Mais l'emploi de l'hydrate n'a point d'avantage, car celui-ci s'oxide plus difficilement que l'oxide anhydre ; cela provient probablement de ce que l'eau ne pouvant former de combinaison avec le

peroxide, s'oppose conséquemment à ce qu'il ne s'empare de l'oxigène.

Le peroxide préparé de cette manière est une poudre pesante, d'un brun foncé, ressemblant tout-à-fait au peroxide de plomb. Soumis à l'action de la chaleur, il se décompose à une température voisine du point d'ébullition du mercure, en oxide jaune (qui chauffé jusqu'à fusion ne diminua plus en poids), et en oxigène. S'il est pur, il ne donne pas d'autres substances volatiles. Si, malgré qu'on l'ait bien desséché, il donne néanmoins de l'eau, quand on le décompose par la chaleur, c'est une preuve qu'il contient beaucoup de sous-chlorure qu'on reconnaît en dissolvant le résidu dans l'acide nitrique à froid. La solution est précipitée dans ce cas par le nitrate d'argent.

Quand on le mêle avec de la poudre de charbon et qu'on chauffe le mélange, il n'y a point de détonation, mais seulement une combustion assez vive. On peut allumer un mélange semblable avec un charbon ardent; il continue de brûler comme de l'amadou. Le résidu est un mélange de protoxide et de métal. L'hydrogène, à l'aide d'une température qui seule ne suffirait pas à sa décomposition, le réduit en protoxide qui, pour être réduit en métal, exige alors une plus forte chaleur.

Chauffé avec du soufre il se transforme tranquillement en sulfure de bismuth.

Avec les acides, il ne peut former de combinaisons sans se décomposer. L'acide hydrochlorique le dissout même à froid avec dégagement de chlore. L'acide hydriodique forme un iodure d'un beau brun marron, et la liqueur est colorée en jaune par l'iode libre. L'acide sulfurique

concentré le dissout aussi à froid, en dégageant de l'oxigène; s'il est étendu, il faut l'aide de la chaleur. L'acide phosphorique agit de la même manière. Le gaz sulfureux ne l'attaque pas. Cet acide aqueux le change lentement en sous-sulfate. L'acide nitrique, privé d'acide nitreux, ne réagit à froid que faiblement sur ce corps; à chaud il le dissout lentement en dégageant de l'oxigène. Les dissolutions obtenues par les acides, se comportent avec les réactifs tout-à-fait comme celles préparées directement avec le protoxide. Les acides acétique, oxalique, tartrique et citrique, ne l'attaquent point, même à chaud.

Les alcalis fixes et l'ammoniaque n'ont aucune action sur lui.

La composition de ce peroxide se trouve aisément par la perte en poids qu'il éprouve par la chaleur. 12,12 parties perdaient 0,59 d'oxigène. D'après cela, 100 parties sont composées de 95,141 protoxide, et de 4,859 d'oxigène. Or, comme d'après Lagerhielm, le protoxide se compose d'un atome de bismuth = 71 et d'un atome d'oxigène = 8, dans ces 95,141 parties de protoxide, il y en a 85,507 de bismuth combinées avec 9,634 d'oxigène; c'est-à-dire avec presque le double de la quantité qui fut chassée par la chaleur. Ainsi, le peroxide se forme de 2 atomes de métal et de 3 d'oxigène.

100 parties seront conséquemment composées de 85,534 de métal et de 14,457 oxigène: nombres qui s'accordent très bien avec 85,507 et 14,493 que l'expérience a fournis.

Sur la séparation du bismuth et du plomb.

M. Henri Rose, dans son *Traité de Chimie analytique*, conseille de traiter les oxides de ces deux métaux par l'acide sulfurique, qui, ajouté en quantité suffisante, dissout le sulfate de bismuth complètement. Mais cette méthode, comme il le remarque lui-même, ne donne pas des résultats très exacts, parce que le sulfate de plomb n'est pas entièrement insoluble, et elle a de plus, d'après nos expériences, l'inconvénient que, si l'on ne travaille pas vite, il se dépose du sulfate de bismuth en cristaux, même d'une solution étendue. Je crois avoir trouvé un meilleur procédé pour leur séparation dans la potasse caustique. Dans plusieurs traités de chimie, il est dit que l'oxide de bismuth est soluble dans les alcalis; mais c'est une erreur (1). La potasse, la soude, l'eau de baryte et celle de chaux quand on les fait bouillir avec l'oxide, n'en dissolvent pas la moindre trace. Les sous-carbonates alcalins dissolvent le carbonate de bismuth; mais cette solution est décomposée par la potasse caustique qui précipite de l'hydrate d'oxide. Une petite quantité de carbonate de potasse, qu'une lessive peut contenir, est ainsi incapable de dissoudre de l'oxide de bismuth, comme je m'en suis convaincu d'ailleurs par une expérience particulière. L'oxide de plomb à l'état de carbonate étant, au contraire, complètement soluble dans les alcalis caustiques, ceux-ci offrent un

---

(1) Rose, dans son *Traité de chimie analytique*, observe cependant que le précipité que produit la potasse dans les solutions de bismuth, est insoluble dans un excès du précipitant.

moyen très commode pour la séparation des deux oxides. On dissout les deux métaux dans l'acide nitrique, on ajoute de la potasse ou de la soude en excès, et on fait bouillir pendant quelque temps. L'oxide de bismuth qui est précipité à l'état d'hydrate, perd son eau comme l'hydrate d'oxide de cuivre pendant l'ébullition, et devient jaune. Après l'avoir lavé on n'a besoin que de le sécher, car il ne perdrait plus en poids par une calcination.

L'oxide de plomb peut alors être dosé en sursaturant la dissolution alcaline avec de l'acide acétique, et précipitant, d'après Rose, par l'oxalate d'ammoniaque. Une précaution indispensable est que l'acide nitrique et la potasse employés ne contiennent pas d'acide hydrochlorique, car dans ce cas, il se précipite un sous-chlorure que les alcalis ne décomposent pas. Ils décomposent au contraire complètement le nitrate et le sulfate.

Recherches *sur le Radical de l'Acide benzoïque;*

Par MM. Wöhler et Liebig.

Si, dans le domaine encore obscur de la nature organique, on est assez heureux pour apercevoir une lueur qui nous apparaît comme pour nous conduire à la connaissance de ce vaste champ, on doit assurément se féliciter toujours de cette rencontre, quand bien même on saurait d'avance combien ce sujet de travail est grand et inépuisable. Aussi, dans ces temps où l'on trouve à s'aider de si peu d'antécédens et de si peu de matériaux,

on ne doit guère s'attendre à un travail d'ensemble et bien complet ; et c'est particulièrement sous ce point de vue qu'il faudra regarder les recherches qui vont suivre. On verra que sous le rapport de leur extension et de leur connexion avec d'autres phénomènes, elles offrent encore un champ étendu et fécond à exploiter.

La substance qui nous a servi de point de départ pour ce travail est l'huile volatile d'amandes amères. Ce corps se distingue d'abord de ses analogues par la propriété que Stange a très bien remarquée, d'absorber l'oxigène de l'air et de se changer en un acide connu sous le nom d'acide benzoïque. Cet acide, par la manière dont il se forme au moyen de corps les plus différens entre eux, nous parut déjà mériter beaucoup d'intérêt. Une autre particularité par laquelle cette huile attira l'attention des chimistes et des pharmaciens, est qu'elle contient de l'acide prussique, acide dont la présence leur parut être en relation avec la nature de cette substance. Parmi les nombreuses recherches auxquelles elle a donné lieu, nous ne rapporterons que les plus récentes, celles de Robiquet et de Boutron-Charlard (1). Ils donnent dans leur Mémoire, comme un des faits les plus remarquables, que l'huile volatile d'amandes amères n'est point contenue dans les amandes, mais seulement ses principes, et qu'elle semble ne s'y former qu'à l'aide de l'action de l'eau sur ces principes. En se servant en effet d'alcool, ce produit disparaît totalement, et on ne peut plus alors le préparer avec les amandes. A sa place, ils ont obtenu un corps cristallisable inconnu avant eux, l'amygdaline ;

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, t. XLIV, p. 352.

substance qui leur parut être la cause unique de l'amertume particulière des amandes et un des élémens composés de leur huile volatile (1).

Quant à la question de savoir si cette huile est toute formée dans les amandes, ou bien si elle n'est qu'un résultat du mode de préparation dont on se sert, nous en ferons le sujet de recherches particulières. Pour fixer le point à partir duquel commence la série de nos expériences, nous ferons remarquer que, par suite de notre travail, nous avons été conduits à admettre qu'il existe un composé de trois élémens, constant dans ses réactions sur d'autres agens, que nous pensons pouvoir regarder non-seulement comme le radical de l'acide benzoïque, mais aussi comme le principe d'une grande quantité de combinaisons analogues.

Huile d'amandes amères.

L'huile brute qui nous a servi dans nos expériences avait une faible couleur jaune et l'odeur particulière qu'on lui connaît; d'après ses autres réactions, nous pouvions la considérer comme un produit parfaitement pur. C'est M. Pelouze qui avait eu la complaisance de nous la procurer.

---

(1) Dans le même mémoire, MM. Robiquet et Boutron-Charlard ont exprimé la conviction où ils étaient que l'acide benzoïque préexistait dans l'acide hippurique. Le fait principal sur lequel ils s'appuient est une faute d'impression dans les *Annales de Chimie;* elle saute de suite aux yeux. En effet, au lieu de dire, t. XLIII, p. 197: « Si l'on cesse de chauffer au moment « même qu'on sent les vapeurs sulfureuses, qu'on mêle la masse

La potasse, un sel de fer, puis un acide, y décèlent une grande quantité d'acide hydro-cyanique. En l'exposant seule à l'air, ou bien encore après y avoir ajouté de la potasse, elle se change facilement en acide benzoïque.

Comme nous eûmes bientôt lieu de nous convaincre que cette quantité d'acide prussique n'a aucune relation avec la formation de l'acide benzoïque, nous avons d'abord cherché à obtenir une huile pure exempte d'acide benzoïque, d'acide prussique et d'eau. Nous y parvînmes complètement de la manière suivante.

Nous avons mêlé l'huile avec soin avec de l'hydrate de potasse et une dissolution de chlorure de fer, puis, après avoir fortement agité, le mélange fut soumis à la distillation. Toute l'huile passa avec l'eau, mais entièrement débarrassée d'acide prussique. On la sépara de l'eau au moyen d'une pipette, et l'on rectifia de nouveau dans un appareil préalablement desséché sur de la chaux récemment éteinte et pulvérisée.

L'huile privée d'eau et d'acides prussique et benzoïque qu'on obtient de cette manière, est parfaitement incolore et limpide ; elle réfracte fortement la lumière. Son odeur diffère peu de celle de l'huile primitive ; sa saveur est brûlante et aromatique. Elle pèse plus que l'eau, sa densité est de 1,043. Son point d'ébullition était trop

---

« noire avec de l'eau et qu'on la fasse bouillir avec de la chaux, « l'acide hydrochlorique *en sépare ensuite de l'acide benzoïque;* » il faudrait : *n'en sépare point d'acide benzoïque.*

La conclusion telle qu'elle est tirée de la phrase incorrecte est tout-à-fait absurde; et cela seul aurait dû faire soupçonner dans le texte la faute que d'ailleurs on ne retrouve pas dans le mémoire allemand.

élevé pour que nous pussions le déterminer avec nos thermomètres, qui ne montaient que jusqu'à 130° c. Elle s'enflamme facilement et brûle avec une flamme claire et fuligineuse.

Elle ne se décompose point en passant à travers un tube de verre rougi au feu. A l'air, dans l'oxigène humide ou sec, elle se convertit complètement en acide benzoïque cristallisé. La lumière solaire hâte beaucoup cette transformation ; elle commence au bout de quelques instans. A l'air, et par la présence d'eau et de potasse, on obtient du benzoate de cette base. Si l'on fait ces expériences dans un tube de verre fermé sur le mercure, on voit par l'ascension du métal qu'il y a absorption d'oxigène. Dans ce changement de l'huile en acide benzoïque, il ne se produit pas un troisième corps.

La manière de purifier cette huile fait voir qu'elle ne sera point altérée par les alcalis anhydres ; mais vis-à-vis des hydrates de ces alcalis, sa réaction est toute différente ; chauffée hors du contact de l'air avec de l'hydrate de potasse, il se forme du benzoate de potasse, et de l'hydrogène pur se dégage.

Si l'on met l'huile en contact avec une dissolution alcoolique d'hydrate de potasse, ou dans de l'alcool absolu qu'on a saturé de gaz ammoniaque, elle s'y dissout aussitôt, et il se produit, si l'on a soin d'éviter l'accès de l'air, un benzoate qui se précipite en feuilles cristallines, grandes et brillantes, aussitôt qu'on ajoute de la potasse. En y versant de l'eau, le sel est dissous, et il se sépare un corps oléagineux qui n'est plus de l'huile d'amandes amères.

L'huile d'amandes amères se dissout sans altération

dans les acides nitrique et sulfurique concentrés. En chauffant, la dernière de ces dissolutions devient rouge pourpre, puis noircit en laissant dégager de l'acide sulfureux.

Le chlore et le brôme, en agissant sur ce corps, donnent lieu à de nouveaux composés dont la description se trouvera dans une partie à part de notre travail.

On a déterminé la composition de l'huile pure de la manière ordinaire avec de l'oxide de cuivre. Pour éloigner de l'oxide de cuivre l'humidité hygroscopique, nous avons employé dans toutes nos analyses une petite pompe pneumatique que l'on doit à M. Gay-Lussac. Comme il ne l'a point encore décrite lui-même, nous en avons donné un dessin. Cet instrument, par sa commodité pratique et la sûreté qu'il apporte dans la détermination de l'hydrogène, est sans contredit un des plus importans perfectionnemens dont on a enrichi le procédé d'analyse organique.

La fig. 1, Pl. II représente la pompe en demi-grandeur; elle est pourvue de soupapes de vessie, ordinaires, et se termine en bas par une forte vis qui sert à la fixer.

La fig. 2 représente la pompe en communication avec le tube de combustion *a* qu'on veut dessécher; ce dernier est joint à un long tube *b* de chlorure de calcium au moyen d'un bouchon fermant hermétiquement; et le tube au chlorure est fixé à la pompe avec un tube de caoutchouc; aux deux extrémités, devant le chlorure de calcium, on a placé un peu de coton pour empêcher qu'il n'en soit entraîné par le courant d'air dans le tube de combustion *a*.

c est un tube de la longueur de 30 pouces environ,

que l'on joint à la pompe au moyen d'un tube plus large qui lui est soudé; il plonge par son ouverture inférieure dans une petite cuve à mercure; il n'a pas d'autre destination que de donner la certitude, par l'ascension du mercure, que les bouchons et les tubes de caoutchouc ferment bien; on l'ôte aussitôt que la pompe est mise en activité. On peut même finir par s'en passer, car lorsqu'on a acquis l'habitude de l'instrument, on juge, à la vitesse avec laquelle l'air rentre dans les tubes où l'on a fait le vide, si les fermetures tiennent suffisamment.

e est un pied de bois solide et fixé sur la table, auquel on visse la pompe elle-même.

En aspirant l'air du tube de combustion, l'humidité qui se trouve dans le mélange de l'oxide de cuivre et de la matière à analyser est aussi emportée; peu à peu elle disparaît jusqu'à la dernière trace; car chaque fois, l'air qu'on laisse rentrer pour remplacer celui qu'on a enlevé est desséché en passant sur le chlorure de calcium.

Il est clair que dans les analyses de substances où l'on n'a point à craindre de perte par l'emploi de la chaleur, on peut favoriser l'expulsion de l'humidité en plaçant le tube de combustion dans un autre tube en fer blanc rempli d'eau chaude (1).

Cette petite pompe nous présenta encore un avantage. L'huile et les autres liquides qui furent soumis à l'analyse ont leur point d'ébullition si élevé, que l'ampoule

---

(1) On peut employer cette pompe avec succès pour des substances qui ne peuvent être soumises à la dessication que dans le vide et à la température ordinaire, ou du moins à une température très douce.

qui les renferme ne se vide des dernières parties du liquide que lorsque le tube est près de rougir. Aussi, le dégagement de gaz est quelquefois si subit que de l'oxide de cuivre se trouve projeté dans le tube au chlorure de calcium, et ainsi l'analyse ne peut plus servir, du moins pour la détermination de l'hydrogène. On remédie complètement à cet inconvénient en plaçant dans le tube à combustion les petites ampoules remplies et la pointe tournée vers le fond du tube : on a soin en même temps que chacune se trouve entre deux couches d'oxide de cuivre. De cette manière, en pompant l'air du tube, la petite bulle d'air qui se trouve dans chacune des ampoules sera suffisante pour en chasser tout le liquide; surtout si l'on a soin de donner au tube une position plus verticale et d'y faire le vide un plus grand nombre de fois. Avec des substances très volatiles cette manipulation est superflue, pour ne pas dire nuisible à l'exactitude des résultats.

Revenons à l'huile pure d'amandes amères. En la brûlant avec les précautions dont on vient de parler, on obtient de :

I.	0,386 gramm.	1,109 d'acide carb.	et 0,200 d'eau.
II.	0,341	0,982	0,175

Ces nombres donnent en 100 parties la composition suivante :

	I.	II.
Carbone.......	79,438	79,603
Hydrogène.....	5,756	5,734
Oxigène.......	14,808	14,663

En calculant en atomes :

14 atomes de carbone.......		1070,118	79,56
12	hydrogène.....	74,877	5,56
2	oxigène.......	200,000	14,88
		1344,995	100,00

D'après la composition de ce corps, la formation de l'acide benzoïque ne peut s'expliquer par une simple absorption d'oxigène, puisque dans ce changement il ne se montre aucun autre produit. On sait que l'acide benzoïque contient, d'après l'analyse de Berzélius, 15 at. de carbone, 12 d'hydrogène et 3 d'oxigène. Ce fait nous engagea à répéter l'analyse de l'acide benzoïque tant cristallisé que combiné à une base.

Analyse de l'acide benzoïque.

Nous ne nous sommes point contentés de retirer cet acide de la résine qui le fournit, mais nous en avons préparé une certaine quantité avec l'huile d'amandes. Nous nous sommes assurés, dans l'un et l'autre cas, de leur parfaite pureté. On a fondu l'acide, puis on l'a pesé et placé par fragmens dans le tube de combustion; après l'avoir chauffé, on en a tapissé les parois du tube aussi uniformément que possible dans sa demi-longueur. Le tube a été rempli alors d'oxide de cuivre encore chaud, et mis encore en communication avec la petite pompe pneumatique. Alors on fit la combustion, en ayant le soin de la mener très lentement à cause de la volatilité de la substance.

		Acide carbonique.	Eau.
I.	0,523 gr. d'acide donnent :	1,308	0,238
II.	0,522	1,302	
III.	0,305	0,760	0,136

Pour 100 parties :

	I.	II.	III.
Carbone....	69,155	68,970	68,902
Hydrogène ..	5,050	l'eau fut perdue	5,000
Oxigène.....	25,795		26,098

En atomes, on a pour la composition théorique :

14	at. carbone.......	107,0118	69,25
12	hydrogène......	7,4877	4,86
4	oxigène.......	40,0000	25,89
		154,4995	100,00

Cette différence des résultats que nous fournit l'acide benzoïque cristallisé avec ceux qu'a trouvés Berzélius en analysant le benzoate de plomb, nous donnèrent de la défiance contre nos propres résultats. Nous pensâmes qu'il fallait chercher cette différence dans le sel qu'avait analysé Berzélius. Nous fîmes donc choix d'un benzoate pour l'analyser; ce fut de celui d'argent à cause de la facilité avec laquelle on peut l'obtenir pur et en cristaux, et parce que l'oxide d'argent tend peu à former des combinaisons basiques.

Pour le préparer, on mêle du nitrate d'argent neutre avec un benzoate d'un alcali; on obtient un précipité blanc et abondant qui, en le chauffant avec de l'eau, prend un aspect cristallin, et se dissout complètement

dans une plus grande quantité d'eau bouillante. Par le refroidissement, le benzoate d'argent se sépare en feuilles allongées et brillantes ; en les mettant sous la machine pneumatique elles ne perdent rien de leur éclat ni de leur poids.

Chauffé dans un petit creuset de porcelaine, ce sel fond en se boursoufflant et laisse, après la combustion totale du charbon, de l'argent métallique parfaitement blanc.

I. 0,391 gr. de benzoate d'argent ont donné 0,184 arg.
II. 0,436 0,205

La composition du sel serait donc, d'après ces analyses :

	Ie.	IIe.
Oxide d'argent........	50,56	50,52
Acide benzoïque.......	49,44	49,48

Le poids de l'atome de l'acide est donc, d'après la moyenne, 142,039.

Nous avons ensuite soumis le sel d'argent à la combustion avec l'oxide de cuivre, et de 0,600 gr. nous avons obtenu 0,797 d'acide carbonique et 0,122 d'eau.

D'après ces nombres, la composition de 100 parties de l'acide combiné à une base est la suivante :

Carbone......	74,378
Hydrogène....	4,567
Oxigène......	21,035

En calculant d'après le poids atomique qu'on a trouvé, on obtient :

14 at.	carbone.......	107,0118	74,43
10	hydrogène.....	6,2397	4,34
3	oxigène	30,0000	21,23
		143,2515	100,00

En comparant l'analyse de l'acide cristallisé avec celui qui formait le sel d'argent, on voit de suite que leur différence consiste en ce que le premier contient un atome d'eau qui ne se trouve pas dans le second.

C'est aussi là ce qui a fait différer notre analyse de celle de Berzélius. Car, d'après le poids atomique trouvé par Berzélius, aussi bien que d'après la manière dont se comporte le sel de plomb, l'on voit que, pour se combiner à l'acide benzoïque, l'oxide de plomb n'en sépare point l'eau, mais que cette eau entre dans la constitution du sel. Par l'action de la chaleur, ce dernier perd une partie de son acide, à l'état d'acide cristallisé, lequel contient, comme nous venons de le voir, une proportion d'eau.

En ôtant, en effet, un atome d'eau du poids atomique de l'acide benzoïque, tel que Berzélius l'a déduit du sel de plomb, on obtient 152,1423 moins 11,2479, ou 140,8944 pour l'atome de l'acide anhydre; et ce nombre coïncide avec celui que nous a fourni le sel d'argent.

Enfin, en calculant l'hydrogène et le carbone de l'analyse de Berzélius d'après ce poids atomique rectifié, on obtient également 14 de carbone et 10 d'hydrogène.

Ces comparaisons pourraient suffire pour lever toute espèce de doute sur la véritable composition de l'acide benzoïque, et l'assertion de Dumas, qui prétend que cet acide contient l'hydrogène et l'oxigène dans les mêmes proportions que l'eau, pourrait bien être fondée

sur une erreur qu'il ne tardera peut-être pas à reconnaître lui-même.

En revenant, après cette digression, à l'huile d'amandes et à sa transformation en acide benzoïque cristallisé, il nous est facile d'en donner l'explication. Cet acide s'y produit par une simple oxidation; l'huile prend à l'air ou dans le gaz oxigène deux atomes de ce corps simple.

La formation de benzoate de potasse qui a lieu en chauffant de l'huile d'amandes avec de l'hydrate de potasse hors du contact de l'air, est due à la décomposition de l'eau de l'hydrate qui fournit à l'huile un atome d'oxigène, tandis que l'hydrogène se dégage à l'état de gaz.

Nous avons dit que l'huile avec une dissolution de potasse dans l'alcool, et tenue de même à l'abri du contact de l'air, formait du benzoate de potasse, et qu'en ajoutant de l'eau, il se séparait de l'alcool un corps huileux de propriétés différentes. Bien que nous ne l'ayons pas soumis à un examen plus approfondi, on ne pourrait cependant mettre en doute que ce corps, dans le cas où les élémens de l'alcool n'entrent pas dans sa composition, ne se soit formé, soit par suite d'une cession d'oxigène à l'huile d'amandes, soit par une décomposition d'eau. Dans le premier cas, sa composition serait donnée par la formule $C^{14} H^{12} O^{2}$, et dans le second, par celle $C^{14} H^{14} O^{2}$.

D'après ces faits, qui sont certains, et d'après ceux qui vont suivre et qui ont rapport aux combinaisons de l'huile d'amandes, il est naturel de regarder cette matière dans son état de pureté comme un composé d'hydrogène dans lequel le radical de l'acide benzoïque, au lieu d'être

combiné à de l'oxigène, y entre avec deux atomes d'hydrogène. Ce radical, que l'on n'avait point encore obtenu jusqu'ici, est composé de $C^{14} H^{10} O^{2}$. Nous le nommerons *benzoyle.* (Sa terminaison est dérivée de ὕλη, *matière, principe.*) Conséquemment, l'huile pure d'amandes amères devra prendre le nom d'*hydrure de benzoyle*, et l'acide benzoïque deviendra *acide benzoylique.* Nous conserverons néanmoins les dénominations connues où rien n'indique une distinction théorique. On va voir combien sont conséquentes et faciles à saisir les considérations auxquelles nous allons passer, en observant ce corps dans ses autres rapports de combinaison.

Chlorure de benzoyle.

En faisant passer du gaz chlore sec à travers l'huile d'amandes (hydrure de benzoyle) le liquide s'échauffe fortement, il y a absorption du gaz et dégagement d'acide hydrochlorique, mais on n'obtient point d'autre produit qui puisse faire croire à une autre décomposition. Aussitôt que la formation d'acide hydrochlorique se ralentit, le liquide se colore en jaune, à cause du chlore qu'il tient en dissolution; mais, par une simple ébullition, on en chasse le gaz en excès. Si l'on fait bouillir enfin le liquide, tandis que le courant de gaz y passe encore, et si l'on ne remarque plus de dégagement d'acide hydrochlorique, le composé nouveau est alors pur, c'est le *chlorure de benzoyle.*

Ce chlorure est un liquide limpide comme l'eau; sa densité est de 1,196. Il a une odeur particulière, extrêmement pénétrante, qui affecte fortement les yeux et se

rapproche de celle du raifort. Son point d'ébullition est très élevé. Il est inflammable et brûle avec une flamme claire fuligineuse et bordée de vert.

Il tombe au fond de l'eau sans s'y dissoudre. Ce n'est qu'après un assez long espace de temps ou à l'aide de l'ébullition qu'il s'y décompose entièrement en donnant de l'acide benzoïque cristallisé et de l'acide hydrochlorique. Il éprouve la même décomposition s'il reste longtemps exposé à l'air humide. En faisant passer du gaz chlore dans un mélange d'hydrure de benzoyle et d'eau, l'huile disparaît et l'eau se prend en peu de temps en une masse cristalline d'acide benzoïque.

On peut distiller le chlorure de benzoyle sur de la baryte ou de la chaux anhydre sans qu'il s'altère.

Chauffé avec un alcali et de l'eau, ce chlorure donne instantanément un chlorure métallique et du benzoate de potasse.

Dans toutes ces décompositions, il ne se forme pas d'autres corps que de l'acide benzoïque et de l'acide hydrochlorique. Il est donc clair que dans cette combinaison, le chlore et le benzoyle doivent se trouver dans un rapport tel que dans leur répartition entre les principes de l'eau, ceux-ci suffisent précisément pour former d'un côté de l'acide hydrochlorique, et de l'autre de l'acide benzoïque anhydre, qui au moment de sa formation s'empare encore d'un atome d'eau.

L'hydrure de benzoyle se compose de :

$$(14 C + 10 H + 2 O) + 2 H.$$

Par l'action du chlore, 2 atomes d'hydrogène se com-

binent à 2 atomes de chlore, et donnent de l'acide hydrochlorique qui se perd. Mais cet hydrogène est remplacé par deux atomes de chlore, ce qui fournit la formule suivante :

$$(14C + 10H + 2O) + 2Cl.$$

Ce corps se décompose en présence des élémens de l'eau de la manière suivante : 2 atomes d'hydrogène donnent de l'acide hydrochlorique avec les 2 atomes de chlore, et l'oxigène mis en liberté se combine au benzoyle pour former de l'acide benzoïque.

Il était facile de contrôler cette composition en analysant le chlorure de benzoyle. Nous avons dissous ce corps dans de l'ammoniaque très faible, saturé avec de l'acide nitrique et précipité avec le nitrate d'argent.

0,719 grammes de chlorure de benzoyle ont donné 0,712 grammes de chlorure d'argent, ce qui représente en 100 parties 24,423 de chlore.

La combustion avec l'oxide de cuivre fut impraticable par la méthode ordinaire qui consiste à placer l'ampoule contenant le liquide dans le tube de combustion ; la raison en était la même que précédemment; il y avait production subite du gaz et projection de la matière dans le tube au chlorure de calcium.

Nous nous vîmes donc obligés de disposer la matière en lits successifs dans le tube, en la faisant tomber goutte à goutte sur l'oxide de cuivre : en chauffant avec précaution la combustion se fit heureusement.

0,534 gr. de chlorure de benzoyle ont donné 1,188 gr. de carbone et 0,180 d'eau.

Calculée en 100 parties, cette analyse donne :

Carbone......	60,83
Hydrogène....	3,74
Oxigène......	11,01
Chlore.......	24,42

En calculant ces nombres en volumes on obtient :

14 at.	carbone.....	107,018	60,02
10	hydrogène...	6,239	3,51
2	oxigène.....	20,000	11,55
2	chlore.......	44,265	24,92
		177,522	100,00

Les nombres que donne le calcul fournissent pour le carbone et l'hydrogène des quantités un peu moindres que celles de l'analyse. Cela provient sans aucun doute de ce que peut-être dans la préparation du chlorure, $\frac{1}{1000}$ d'huile d'amandes a échappé à la combinaison avec le chlore. Dans tous les cas, cette différence est trop insignifiante pour que l'on puisse changer les conclusions auxquelles nous sommes arrivés sur la composition de ce corps.

Relativement aux propriétés du chlorure de benzoyle nous avons encore à remarquer qu'à l'aide de la chaleur il dissout le phosphore et le soufre, et que ces corps par le refroidissement s'en séparent en cristaux. Il se mêle dans toutes proportions au sulfure de carbone; il ne paraît pas y avoir de décomposition. Mis en contact avec du chlorure de phosphore solide, il s'échauffe fortement tandis qu'il y a production de chlorure de phosphore

liquide et d'un corps huileux, d'une odeur pénétrante, que nous n'avons point examiné davantage.

Nous traiterons à part des faits remarquables qu'on observe en traitant le chlorure de benzoyle par le gaz ammoniaque sec et de sa décomposition par l'alcool.

En traitant le chlorure de benzoyle par un brômure, un iodure, un sulfure ou un cyanure, il y a un échange d'élémens; d'un côté il se forme un chlorure du métal et de l'autre une combinaison du benzoyle avec le brôme, l'iode, le soufre ou le cyanogène, qui est composé proportionnellement au chlorure de benzoyle.

Brômure de benzoyle.

Cette combinaison se produit immédiatement en mêlant l'hydrure de benzoyle (huile d'amandes) avec du brôme. Le mélange s'échauffe et dégage d'épaisses vapeurs d'acide hydro-brômique. En chauffant on parvient à le chasser aussi bien que le brôme qui est en excès.

Le brômure est une masse molle, demi-liquide à la température ordinaire, formée de larges feuilles cristallines et de couleur brunâtre. Il fond à une douce chaleur en un liquide jaune-brun. Il possède une odeur analogue à celle du chlorure, mais beaucoup plus faible et un peu aromatique. A l'air il fume un peu, mais les vapeurs deviennent très intenses si l'on chauffe. Il est inflammable et brûle avec une flamme claire et fuligineuse.

L'eau le décompose, mais lentement. Chauffé sous l'eau, il y reste sous forme d'une huile brunâtre. Ce n'est qu'après une longue ébullition qu'il s'y décompose

n acide hydro-brômique et acide benzoïque cristalli-able.

Il se dissout facilement dans l'alcool et l'éther sans s'y écomposer. On l'en sépare par l'évaporation sous forme 'une masse cristalline.

Iodure de benzoyle.

Il ne semble pas qu'on puisse l'obtenir par la réunion lirecte des deux élémens, mais on l'obtient facilement en chauffant de l'iodure de potassium avec du chlorure de benzoyle. Il distille sous forme d'un liquide brun, qui, en refroidissant, se prend en une masse cristalline et de même couleur. Il retient alors encore de l'iode en dissolution. A l'état de pureté, il est incolore, cristallisé en tables, d'une fusion facile, mais chaque fois il se décompose en dégageant un peu d'iode. Pour l'odeur, pour son action sur l'eau et sur l'alcool, pour la combustibilité, il ne diffère point du composé précédent.

Sulfure de benzoyle.

On l'obtient en distillant le chlorure de benzoyle avec du sulfure de plomb bien pulvérisé. Il se présente sous forme d'une huile qui se prend en une masse molle, jaune et cristalline. Il possède une odeur désagréable qui rappelle celle du soufre. Il ne paraît pas se décomposer en bouillant avec de l'eau; ce n'est que très lentement qu'il finit par donner du benzoate de potasse et du sulfure de potassium, lorsqu'on le traite par une dissolution bouillante de potasse caustique. Il est inflam-

mable, brûle avec une flamme claire, fuligineuse, et avec formation d'acide sulfureux. L'alcool ne le décompose point.

Cyanure de benzoyle.

L'hydrure de benzoyle peut dissoudre une certaine quantité de cyanogène et en prendre l'odeur, mais à l'aide de la chaleur on peut l'en débarrasser sans le décomposer.

Nous avons obtenu la véritable combinaison en distillant le chlorure de benzoyle sur le cyanure de mercure. Le nouveau composé passait sous forme d'une huile d'un jaune d'or, et il resta dans le vase distillatoire du chlorure de mercure.

Le cyanure de benzoyle à l'état de pureté et lorsqu'il vient d'être rectifié, est un liquide incolore; mais il reprend promptement la couleur jaune. Son odeur, forte et pénétrante, provoque le larmoiement; elle a une analogie éloignée avec celle de l'huile de cinnamome. Sa saveur est mordante, douceâtre; son arrière-goût est celui de l'acide prussique.

Il est plus lourd que l'eau; il se précipite au fond comme une huile, et s'y change promptement en acide benzoïque et acide hydrocyanique. Si l'on en laisse une goutte étendue et soutenue à la surface de l'eau, on la trouve le lendemain changée en un soleil de cristaux d'acide benzoïque. En le faisant bouillir avec de l'eau, il se change très vite en acide benzoïque et en acide hydrocyanique. Il est inflammable, brûle avec une flamme blanche et très fuligineuse.

Benzamide.

En faisant passer sur du chlorure de benzoyle pur du gaz ammoniaque sec, il se produit une grande élévation de température, il y a absorption du gaz, et le liquide se change en une masse blanche et solide. Elle se compose d'un mélange de sel ammoniac et d'un nouveau corps que nous nommons benzamide à cause de la grande analogie que nous lui avons trouvée avec l'oxamide dans sa composition et dans ses réactions.

On parvient difficilement à saturer complètement le chlorure de gaz ammoniaque, parce que la masse solide qui se produit dès le commencement de l'action, ne tarde pas à empêcher le reste du liquide de venir en contact avec l'ammoniaque. On est donc obligé de retirer plusieurs fois la masse du vase, de l'exprimer et de la soumettre de nouveau à l'action du gaz.

Dans la combinaison des deux corps, on voit par la formation d'hydrochlorate d'ammoniaque que cette base subit une décomposition; car dans le chlorure de benzoyle, le chlore y entre, non pas comme acide hydrochlorique, mais bien comme chlore.

On pourrait penser, il est vrai, que cet échange entre les élémens du chlorure de benzoyle et de l'ammoniaque ne s'opère que lorsqu'on a arrosé d'eau la masse blanche pour la priver du sel ammoniac qui s'est formé. Mais la manière dont se comporte le cyanure de benzoyle prouve assez que cette décomposition s'opère au moment même où le contact a lieu entre le chlorure et l'ammoniaque. Le cyanure de benzoyle éprouve en effet dans le gaz ammo-

niaque le même genre de décomposition ; il se forme de la benzamide et du cyanure d'ammonium, mais ce dernier, par suite de sa volatilité, s'en va en même temps que l'ammoniaque en excès, et se sublime en cristaux brillans.

Pour isoler la benzamide, on lave donc d'abord à l'eau froide la masse blanche, puis on dissout dans l'eau chaude la benzamide qui reste, et on laisse cristalliser.

Si l'on a négligé de dessécher parfaitement le gaz ammoniaque par de la chaux caustique ou de l'hydrate de potasse, il se forme aux dépens de cette eau, par l'action du gaz humide sur le chlorure de benzoyle, une quantité correspondante de benzoate d'ammoniaque, et on perd de la benzamide en proportion.

De même, si l'on n'a pas bien saturé le chlorure de gaz ammoniaque, on voit, par les réactions qu'on observe en traitant ensuite la benzamide par les acides, la quantité de benzamide qui s'était formée se dissoudre dans l'eau chaude en totalité ou en partie, d'après la proportion de chlorure de benzoyle qui est encore libre.

Enfin, dans certaines circonstances que nous n'avons pas déterminées d'une manière particulière, mais probablement lorsque le chlorure de benzoyle qu'on a employé n'était pas parfaitement privé de chlore en dissolution, on remarque, en saturant avec l'ammoniaque, qu'il se forme un corps huileux d'odeur aromatique analogue à celle de l'huile d'amandes ; et par suite la benzamide que l'on obtient, possède la propriété, avant de se dissoudre dans l'eau chaude, de se fondre sous forme d'une huile. Elle se sépare de nouveau de la dissolution en gouttes

huileuses qui, au bout de quelque temps, se solidifient.

La benzamide pure en cristallisant donne lieu à un phénomène remarquable. Si, étant en pleine ébullition, on fait refroidir brusquement sa dissolution, elle se dépose en cristaux brillans comme le chlorate de potasse. Si au contraire elle se refroidit lentement et est assez concentrée, tout le liquide se prend en une masse blanche qui se compose de cristaux en aiguilles et soyeux comme ceux de la caffeïne. Un ou plusieurs jours après, souvent même au bout de quelques heures, on voit se former dans la masse quelques grandes cavités à l'intérieur desquelles se présentent un ou plusieurs cristaux bien déterminés, en lesquels se sont changés les cristaux soyeux; cette transformation s'étend peu à peu dans toute la masse.

La forme des cristaux de la benzamide est un prisme droit rhomboïdal, dont les angles aigus sont tronqués longitudinalement par une surface à laquelle on aperçoit des faces de clivage parallèles; c'est à cette surface que sont perpendiculaires les faces du biseau de l'extrémité. Par la surface dominante de cette face de clivage, les cristaux se présentent ordinairement sous forme de tables rectangulaires à quatre pans et dont les bords sont en biseaux. Les cristaux ont un éclat de nacre de perle, sont transparens et ils nagent sur l'eau comme s'ils étaient onctueux.

A 115° la benzamide fond en un liquide limpide, qui, en refroidissant, se prend en une masse cristalline grossièrement feuilletée. En chauffant fortement, elle entre en ébullition et distille sans s'altérer. Sa vapeur

sent un peu comme l'huile d'amandes. Elle s'enflamme facilement et brûle avec une flamme fuligineuse.

La benzamide cristallisée est si peu soluble dans l'eau froide, que la dissolution a à peine de la saveur. Elle se dissout au contraire très facilement dans l'alcool; l'éther bouillant la dissout aussi, et on peut l'en obtenir en cristaux réguliers.

Si on arrose la benzamide à la température ordinaire avec de la potasse caustique, elle ne donne point la moindre trace d'ammoniaque; la dissolution mêlée avec la dissolution de fer à la température ordinaire ne donne pas non plus de précipité : elle ne donne au reste aucune réaction avec un sel métallique quel qu'il soit. Mais en faisant bouillir la benzamide avec la dissolution de potasse caustique, il se produit un fort dégagement d'ammoniaque, et du benzoate de potasse. En chauffant aussi le mélange avec le sel de fer jusqu'à l'ébullition, la liqueur se trouble et il se précipite du benzoate basique d'oxide de fer.

Si l'on fait dissoudre de la benzamide dans un acide puissant et bouillant, elle disparaît, et au lieu de ce corps il se sépare de la dissolution des cristaux d'acide benzoïque, tandis qu'il s'est formé un sel d'ammoniaque. En employant l'acide sulfurique concentré, l'acide benzoïque qui se forme se sublime. Au contraire, en faisant bouillir avec de l'eau, cette décomposition en acide benzoïque et en ammoniaque n'a point lieu.

L'analyse de la benzamide avec l'oxide de cuivre a offert des difficultés.

Le rapport de l'azote au carbone a été déterminé en brûlant la substance dans un espace vide d'air. Le tube de combustion était muni à une de ses extrémités d'un

tube de 30 pouces destiné à éconduire le gaz, et plongeant dans le mercure; son autre extrémité était effilée en une pointe assez forte qu'on pouvait, au moyen d'un tube de caoutchouc, mettre en contact avec une petite pompe à air.

On aspira l'air, et aussitôt que le mercure fut monté à peu près de 27 pouces dans le tube abducteur, on ferma la pointe du tube de combustion à la flamme du chalumeau, et l'on mit les charbons.

Cette expérience donna pour le rapport de l'azote à l'acide carbonique dans la benzamide, celui de 1 à 14:

		Acide carbonique.	Eau.
I	0,400 gr. ont donné:	1,012	0,208
II	0,489	1,235	0,253

Calculant d'après ces nombres, on obtient, pour la composition de la benzamide en 100 parties:

	I.	II.
Carbone......	69,954	69,816
Hydrogène....	5,780	5,790
Azote........	11,563	11,562
Oxigène......	12,603	12,832

Et en atomes:

14 at.	carbone....	107,0118	69,73
14	hydrogène...	8,7360	5,69
2	azote.......	17,7036	11,53
2	oxigène.....	20,0000	13,05
		153,4514	100,00

Cette composition ne donne pas seulement l'explication de la formation de la benzamide, mais aussi celle de ses réactions à l'égard de la potasse et des acides, par exemple de sa transformation en acide benzoïque et en ammoniaque.

Si, pour la composition du chlorure de benzoyle, on compte 4 atomes d'ammoniaque, on obtient la formule :

$$14\,C + 10\,H + 2\,O + 2\,Cl = \text{chlorure de benzoyle.}$$
$$12\,H \qquad\qquad + 4\,N = \text{ammoniaque.}$$

$$14\,C + 22\,H + 2\,O + 2\,Cl + 4\,N:$$

Retranchant 2 atomes de sel ammoniac, ou bien :

$$8\,H + 2\,Cl + 2\,N,$$

on obtient :

$$14\,C + 14\,H + 2\,O + 2\,N:$$

formule qui est celle de la benzamide. En ajoutant à ses élémens ceux d'un atôme d'eau, on aura :

$$14\,C + 16\,H + 3\,O + 2\,N$$

expression exacte du benzoate neutre d'ammoniaque. Ce sel, en effet, se compose de :

1 at. d'acide benzoïque $= 14\,C + 10\,H + 3\,O$
1 at. d'ammoniaque $= \qquad 6\,H \qquad + 2\,N$

$$14\,C + 16\,H + 3\,O + 2\,N.$$

La benzamide offre encore dans sa décomposition quelques phénomènes qui mériteraient une étude plus approfondie que nous ne l'avons fait. Si on la chauffe avec un excès de baryte caustique, elle entre comme en

fusion ; la baryte paraît se changer en hydrate, il se dégage de l'ammoniaque, et en même temps il distille un produit remarquable qui est huileux et incolore. Il est plus léger que l'eau et ne s'y dissout pas. Il possède une odeur aromatique et douce analogue à celle du chlorure de carbone ($C^2 Cl^5$), et se distingue par une saveur douce presque sucrée qui lui est particulière. Cette huile brûle avec une flamme claire : ni les alcalis caustiques, ni les acides concentrés ne l'altèrent ; on peut même y fondre le potassium à une douce chaleur.

La même substance se développe en quantité considérable, et sans être accompagnée d'ammoniaque, lorsqu'on fond la benzamide avec du potassium, opération pendant laquelle celui-ci paraît se changer totalement en cyanure de potassium.

Si l'on fait passer de la benzamide en vapeur dans un tube étroit et porté au rouge, elle se décompose en petite quantité et sans qu'il se dépose aucune trace de charbon. La majeure partie passe sans souffrir de décomposition, et mélangée d'une certaine quantité de l'huile douce dont on vient de parler. C'est donc évidemment une matière particulière qui, par ses caractères, semble avoir une composition très simple et mérite assurément de l'attention.

Chlorure de benzoyle et alcool.

Le chlorure de benzoyle se mêle en toute proportion à l'alcool. En observant le mélange, on remarque qu'il s'échauffe peu à peu ; au bout de quelques minutes la chaleur augmente au point que le liquide entre en

ébullition et dégage des vapeurs épaisses d'acide hydrochlorique. La réaction terminée, si l'on ajoute de l'eau, il se sépare un corps huileux plus pesant qu'elle et qui possède une odeur de fruit aromatique. En lavant avec de l'eau et traitant par le chlorure de calcium, on parvient à le délivrer de l'eau, de l'alcool et de l'acide qui le rendaient impur.

Nous ne pouvions avoir long-temps des doutes sur la nature de ce nouveau produit; ce devait être de l'éther benzoïque. Car si la décomposition du chlorure par l'alcool était la même que par l'eau, ce que semblait annoncer la formation d'acide hydrochlorique, il fallait nécessairement que, par suite de la décomposition de l'eau qui constitue l'alcool, il se formât de l'acide benzoïque anhydre d'une part et de l'autre de l'éther, et ces deux corps devaient se combiner à l'état naissant pour donner de l'éther benzoïque. Nous avons fait néanmoins l'analyse de ce corps; ce travail devant d'ailleurs nous donner le moyen de contrôler la composition que nous avions trouvée à l'acide benzoïque.

Avant de nous servir de ce liquide pour l'analyser, nous eûmes le soin de le bien laver avec de l'eau, puis de l'en priver entièrement en le faisant digérer à plusieurs reprises avec du chlorure de calcium en morceaux : on le rectifia même encore plusieurs fois dans un appareil bien sec. Ce n'est point assez de le distiller sur du chlorure de calcium, parce que son point d'ébullition étant très élevé, de la vapeur d'eau passe en même temps.

0,622 gr. ont donné 1,632 d'acide carbonique, et 0,375 d'eau.

Et pour 100 parties :

Carbone......	72,529
Hydrogène....	6,690
Oxigène......	20,781

La composition calculée en volumes serait la suivante :

18 at. de carbone	=	137,5866	72,37
20 hydrogène	=	12,4796	6,56
4 oxigène	=	40,0000	21,07
		190,0662	100,00

Or, ces rapports correspondent exactement à une combinaison de :

	C.	H.	O.
1 at. d'acide benzoïque anhydre =	14	10	3
et de 1 atome d'éther......... =	4	10	1
	18	20	4

Enfin, pour nous convaincre de l'identité des propriétés de l'éther benzoïque ainsi obtenu et de celui qu'on obtient par le procédé ordinaire, nous avons préparé une certaine quantité de ce dernier en distillant un mélange d'acide benzoïque, d'alcool et d'acide hydrochlorique. Ces deux corps préparés par des voies si différentes se confondaient exactement dans toutes leurs propriétés ; toutes étaient les mêmes.

L'analyse de l'éther benzoïque de Dumas s'écarte beaucoup, pour l'hydrogène, de la nôtre. Elle peut servir à prouver combien il est difficile de se délivrer, dans

des recherches de cette sorte, de l'influence d'idées qu'on s'est formées par avance.

Benzoïne.

Le corps que nous voulons désigner par cette dénomination a déjà été remarqué par Stange, mais son examen s'est borné tout au plus à ses propriétés extérieures. C'est le même que l'on rencontre dans les ouvrages de chimie sous le nom de camphoride ou de camphre de l'huile d'amandes amères.

Cette substance se forme dans certaines circonstances dans l'huile d'amandes. Nous l'avons obtenue par exemple fortuitement aussi bien que d'autres avant nous, en rectifiant l'huile avec de la potasse caustique; elle reste à la surface de la potasse. Nous l'avons obtenue en grande quantité, en laissant de l'huile d'amandes en contact pendant quelques semaines avec une dissolution concentrée de potasse caustique. Robiquet et Charlard ont déjà observé cette transformation de l'huile en la tenant avec de la potasse à l'abri de l'air. Nous l'avons constatée. Dans notre expérience, l'huile, au bout de quelques semaines, était complètement changée en une masse de benzoïne. Nous l'avons aussi préparée en dissolvant l'huile d'amandes dans l'eau jusqu'à saturation, et mêlant à la dissolution un peu de potasse caustique. Au bout de quelques jours la benzoïne commence à se déposer en aiguilles cristallines et déliées.

Dans ces cas différens, on obtient la benzoïne plus ou moins colorée en jaune. En la dissolvant dans l'alcool bouillant et traitant par le charbon animal, puis faisant

cristalliser à plusieurs reprises, on peut l'obtenir parfaitement pure et incolore.

La benzoïne donne des cristaux transparens, très brillans et de forme prismatique. Elle n'a ni odeur ni saveur. Elle fond à 120° en un liquide incolore qui se prend de nouveau en une masse de cristaux radiés. En chauffant plus fortement elle bout et distille. Elle s'enflamme facilement et brûle avec une flamme claire et fuligineuse.

Dans l'eau froide elle est insoluble; se dissout en petite quantité dans l'eau chaude; elle s'en sépare en petites aiguilles cristallines. L'alcool en prend plus à chaud qu'à froid.

Elle n'est attaquée ni par l'acide nitrique concentré ni par la dissolution bouillante d'hydrate de potasse. L'acide sulfurique au contraire donne une dissolution bleu de violette, qui ne tarde pas à brunir, et prend, lorsqu'on la chauffe, une couleur verte foncée; mais alors il se dégage de l'acide sulfureux et la masse est bientôt toute noire.

Les propriétés de ce corps présentent donc peu d'intérêt. Mais ce qui le rend remarquable, ce sont les rapports qu'on lui trouve avec l'hydrure de benzoyle. L'analyse a démontré en effet qu'il avait la même composition et qu'il en est une modification isomérique. On pouvait presque s'y attendre d'après sa formation énigmatique dans l'huile, par la manière inexplicable dont la potasse agit sur elle hors du contact de l'air.

1,00 gr. de benzoïne ont donné en les brûlant 2,860 d'acide carbonique et 0,512 d'eau.

Ou en 100 parties :

Carbone.....	79,079
Hydrogène...	5,688
Oxigène.....	15,233

C'est le même rapport atomique que dans l'hydrure de benzoyle.

Il est probable que cette grande différence dans les propriétés de l'hydrure de benzoyle et de la benzoïne provient de la manière dont l'hydrogène y entre en combinaison. Dans le dernier de ces corps il ne s'y trouve peut-être que comme combiné à l'atome d'oxigène pour former de l'eau. Mais la réaction de la benzoïne sur le brôme paraît contredire cette idée.

En effet, si l'on arrose cette substance avec du brôme, il y a élévation de température jusqu'à l'ébullition et il se dégage beaucoup d'acide hydro-brômique. Après l'avoir chassé, ainsi que le brôme en excès, en chauffant plus long-temps, on trouve la benzoïne changée en un liquide brun, épais, qui a l'odeur du brômure de benzoyle mais qui ne se solidifie pas comme celui-ci. L'eau bouillante, si elle le décompose, semble ne le faire qu'avec une extrême lenteur. La dissolution bouillante de potasse caustique, l'attaque il est vrai, mais avec difficulté. En ajoutant de l'acide hydrochlorique à cette solution alcaline, il se dépose des cristaux qui ne paraissent pas être de l'acide benzoïque, mais qui ne peuvent pas être non plus de la benzoïne inaltérée, puisqu'ils se dissolvent facilement dans la potasse. Si l'on peut regarder le brômure de benzoïne comme une modification isomérique de la combinaison de benzoyle qui lui correspond, on pourrait admettre aussi que dans la décomposition avec

la potasse qu'on vient de rapporter, il se soit formé un nouvel acide isomérique avec l'acide benzoïque.

Nous avons inutilement tenté de changer la benzoïne en huile d'amandes amères. Cependant, en la fondant avec de l'hydrate de potasse, elle nous a donné, comme l'huile, de l'acide benzoïque et un dégagement de gaz hydrogène. Dans sa réaction sur la dissolution alcoolique de potasse, elle s'éloigne encore de l'huile. Si on l'arrose de cette dissolution, elle se colore en pourpre et se dissout, et ensuite elle se sépare de nouveau en une masse composée de feuilles cristallines. En l'arrosant d'eau, on obtient un liquide laiteux ; en le chauffant et le laissant refroidir, il laisse déposer des groupes de cristaux en aiguilles qui ne sont autre chose que de la benzoïne pure.

Considérations générales.

En jetant un regard d'ensemble sur les relations que nous avons décrites dans les pages précédentes, nous trouvons qu'elles se ramènent toutes à une seule combinaison qui, dans presque toutes celles où elle entre avec d'autres corps, conserve sa nature et sa composition. Cette fixité, cette conséquence dans les phénomènes, nous ont engagé à regarder ce composé comme un élément composé, et à lui donner le nom particulier de *benzoyle*.

La formule $14\,C + 10\,H + 2\,O$ est l'expression de sa composition.

Le benzoyle combiné avec 1 atome d'oxigène forme l'acide benzoïque anhydre ; et avec 1 atome d'oxigène et 1 atome d'eau, l'acide cristallisé.

Avec deux atomes d'hydrogène, c'est l'huile d'amandes

pure privée d'acide prussique. En se changeant à l'air en acide benzoïque cristallisé, elle ne fait que prendre 2 atomes d'oxigène, dont l'un forme avec le radical l'acide benzoïque, et l'autre en se combinant à deux atomes d'hydrogène, forme la proportion d'eau.

Le chlore, le brôme, l'iode, le soufre, le cyanogène, peuvent prendre dans l'huile la place de l'hydrogène, et dans l'acide benzoïque celle de l'oxigène; et les corps qui en résultent, comparables avec les combinaisons correspondantes de ces corps simples avec le phosphore, forment tous, lorsqu'on les décompose par l'eau, d'un côté un hydracide, et de l'autre de l'acide benzoïque.

Le remplacement des deux atomes d'hydrogène dans l'huile d'amandes pure par le *salificateur*, nous semble dans tous les cas prouver puissamment que cet hydrogène s'y trouve dans une espèce de combinaison avec les autres élémens; ce mode de combinaison devient plus facile à se représenter, en admettant un radical dont l'idée est empruntée à la chimie inorganique.

Cependant, la benzamide et la benzoïne, tout en rattachant leur origine à celle du benzoyle, sont totalement sorties de sa sphère et ont dû être considérées comme des corps à part qui n'ont pas plus de rapport avec le benzoyle que l'urée avec le cyanogène.

Si nous ne pouvons comparer ce principe composé de trois élémens avec le cyanogène, par cela même que le grand nombre des élémens doit donner lieu à des décompositions trop compliquées (et dans le fait, ces deux corps ne paraissent pas avoir entre eux une ressemblance frappante), il nous sera cependant permis de regarder comme très vraisemblable qu'il existe encore d'autres

groupes de corps organiques, particulièrement parmi les huiles volatiles, qui ont le même radical pour élément composé. On fera des analyses exactes de plusieurs de ces huiles, telles que celles d'anis, de canelle, de fenouil, dans lesquelles on a observé la formation d'acide benzoïque sous l'influence de l'air ou de l'acide nitrique; les résultats montreront jusqu'à quel point cette assertion est fondée.

S'il est permis de tirer une conclusion de la manière dont agissent le cyanure et le chlorure de benzoyle sur la nature du composé particulier qui, par l'action de l'eau sur les amandes amères, donne naissance à de l'acide prussique et à de l'hydrure de benzoyle, nous avancerons, sans vouloir toutefois anticiper sur les résultats de l'expérience, qu'il est possible que les amandes contiennent une combinaison de cyanogène avec un corps qui diffère de l'hydrure de benzoyle, simplement par la quantité d'oxigène qu'il renferme; et c'est pour cela que, venant en contact avec les élémens de l'eau, il se forme d'un côté de l'hydrure de benzoyle, et de l'autre, de l'acide prussique. Il nous semble encore probable, si l'amygdaline est un produit de la décomposition de ce composé par l'alcool, qu'il se fait dans ce cas un échange analogue à celui qui s'opère dans la décomposition du chlorure de benzoyle par l'alcool, et que la seule différence consiste en ce que le cyanogène ou ses élémens entrent dans la nouvelle combinaison.

La benzoïne, sous le rapport de sa formation et de ses propriétés physiques, a une grande ressemblance avec les substances solides et cristallines qui se forment dans d'autres huiles volatiles, ou qui s'en sépa-

rent avec le temps. On déterminera, par des analyses exactes, si les matières connues sous le nom de stéaroptène ou camphre sont identiques avec les huiles liquides d'où ils proviennent, ou bien s'il faut chercher la cause de ce changement de leur état physique dans leurs propriétés, s'il faut la chercher, disons-nous, dans la manière dont leurs élémens sont unis dans la combinaison.

Lettre *de* M. Berzélius *à* MM. Wöhler *et* Liebig *sur le Benzoyle et l'Acide benzoïque.*

Stockholm, 2 septembre 1832.

« Conformément au désir que vous m'en avez témoigné, j'ai soumis à une révision mes anciennes recherches sur la composition de l'acide benzoïque, et elle a confirmé le résultat de votre analyse de la manière la plus satisfaisante. J'ai fait, sur votre demande, une analyse de benzoate d'argent, et, par une combustion ménagée avec soin, j'ai obtenu de 100 parties du sel d'argent préalablement desséché à 100°, 46,83 d'argent métallique, nombre qui s'accorde aussi exactement qu'on le peut exiger, avec le résultat théorique (46,86) que vous avez calculé.

« Vous avez remarqué que mon analyse du benzoate de plomb, comme elle se trouve dans mon ancien mémoire, s'accorde aussi parfaitement avec la nouvelle composition que vous avez donnée. Une analyse récente que j'ai faite avec l'alcool et l'acide sulfurique a donné le même

résultat, et confirme la présence d'un atome d'eau de cristallisation que j'ai trouvé dans ma première analyse.

« Je vous communique ici le résultat d'une analyse de l'acide benzoïque que j'ai faite en 1813 avec l'acide benzoïque de sublimation, en brûlant dans un tube la substance mélangée avec du chlorure de calcium et du chlorate de potasse :

« 0,335 grammes d'eau ont donné, de cette manière, 0,138 gr. d'eau et 0,855 d'acide carbonique.

« En calculant 100 parties, on a :

Carbone....	68,85
Hydrogène..	4,99
Oxigène....	26,66

« Ces nombres s'accordent exactement avec la composition de l'acide hydraté $C^{14}\ H^{12}\ O^{4}$.

« Ayant essayé inutilement de séparer, de l'acide benzoïque cristallisé, l'eau qu'il contenait, en le saturant avec une quantité pesée d'oxide de plomb, et ne pouvant y constater la présence d'eau de cristallisation, attendu que le résultat de cette analyse donna ensuite 4 atomes d'oxigène (bien qu'auparavant j'eusse trouvé par l'analyse du sel basique de plomb, que l'acide y sature trois fois autant d'acide que dans le benzoate neutre de plomb), je me décidai, en voyant que ces résulats ne pouvaient être mis en concordance, à rejeter l'analyse de l'acide cristallisé.

« J'ai donc brûlé des quantités pesées de benzoate neutre de plomb, après avoir essayé de priver ce sel de son eau de cristallisation, en le fondant préalablement.

« Chaque quantité que j'ai analysée a été préparée à part. Tel a toujours été mon principe, parce qu'en ne faisant qu'une seule préparation, on peut avoir la même faute dans toutes les analyses. C'est pour cela que j'ai toujours fondu chaque portion à analyser, et j'ai toujours obtenu des résultats variables. J'ai pensé qu'il fallait attribuer ces écarts à une volatilisation d'acide benzoïque non décomposé. En comparant maintenant entre eux les résultats de ces analyses, il est évident que les sels fondus contenaient des restes d'eau différens.

« Pour prévenir la volatilisation de l'acide, j'employai le sel de plomb basique : c'est cette analyse que j'ai décrite. En calculant le résultat d'après les poids atomiques rectifiés, et le comparant au vôtre, voici ce qu'on obtient :

	Résultat de l'ancienne.	Résultat de l'analyse exacte.
Carbone...	75,405	74,703
Hydrogène.	4,951	4,356
Oxigène...	19,644	20,941

« L'ancienne analyse s'éloigne donc de la composition théorique de 0,7 de carbone et 0,595 d'hydrogène ; cet excès diminue d'autant la quantité d'oxigène.

« Les résultats que vous avez déduits de vos recherches sur l'huile d'amandes amères sont assurément les plus importans auxquels on soit parvenu jusqu'ici dans la chimie organique; elles promettent de jeter un jour tout nouveau sur cette partie de la science.

« Qu'un corps composé de carbone, d'hydrogène et d'oxigène, se combine à la manière d'un corps simple, avec d'autres, mais particulièrement avec ceux qui for-

ment des acides et des bases, c'est là un fait qui décide qu'il existe des atomes composés ternaires (du premier ordre), et que le radical de l'acide benzoïque est le premier exemple que l'on puisse présenter avec certitude d'un corps ternaire qui possède les propriétés d'un corps simple. Il est bien vrai que déjà nous avons regardé le sulfocyanogène comme tel; mais vous savez que l'on pouvait aussi regarder ses combinaisons comme des sulfosels, et ce corps même paraît être un sulfure de cyanogène.

« Les faits que vous avez présentés donnent lieu à des considérations telles, que l'on pourrait les regarder comme le commencement d'une nouvelle ère dans la chimie organique. C'est sous ce point de vue que je vous proposerais d'appeler *proïne* ce premier radical, composé de plus de deux corps. Il est emprunté au mot grec πρωΐ *point du jour;* ou bien on pourrait aussi le nommer *orthrine*, du mot ὄρθρος qui veut dire *aube du jour.* Avec ces dénominations, on formerait les noms des acides *proïnique* et *orthrinique*, le chlorure de *proïne* ou d'*orthrine*, etc. Mais, en considérant que le nom d'acide benzoïque, depuis si long-temps en usage, devrait aussi être changé, et que nous sommes habitués à respecter les anciens noms tant qu'ils ne présentent point de double sens, parce que nous en dérivons les noms nouveaux comme on a formé *bore*, par exemple, d'acide *borique; potassium*, de *potasse*, etc.; par ces motifs, dis-je, il me semble préférable sous tous les rapports d'adopter le nom de *benzoyle* (1) que vous avez proposé,

(1) Nous avions d'abord choisi le nom de *benzoïne* comme il est donné dans la lettre de Berzélius : plus tard, nous l'avons

et de changer le nom de l'acide benzoïque en celui d'acide *benzoylique*; de même que nous dirons désormais *acide borique* au lieu d'*acide boracique*.

« Du moment où l'on connaît avec quelque certitude des atomes ternaires du premier ordre qui entrent dans les combinaisons à la manière des corps simples, il devient très facile de donner un signe à chaque radical pour l'exprimer en langage de formule. De cette manière le lecteur conçoit une idée nette et claire de la composition qu'on veut rendre. Je vais en donner quelques exemples. Nous posons le benzoyle $C^{14} H^{10} O^{2} = Bz$: nous aurons alors :

$\dot{B}z$ = acide benzoylique.
$Bz\underline{H}$ = huile d'amandes amères.
$Bz\underline{Cl}$ = chlorure de benzoyle.
$B'z$ ou BzS = sulfure de benzoyle (1).
$Bz + 2\,N\underline{H}^{3}$ = ammoniure de benzoyle.

« En posant *Amide* = $\underline{NH}^{2}$, on aura :

$Bz + \underline{NH}^{2}$ = benzamide ou mieux benzoylamide.

$\ddot{\underline{C}} + \underline{NH}^{2}$ = oxamide.
$K + \underline{NH}^{2}$ = potassium-amide.
$N + \underline{NH}^{2}$ = sodium-amide.

---

changé contre *benzoyle*, afin de pouvoir employer le mot de *benzoïne* pour désigner l'hydrure de benzoyle isomérique. D'ailleurs la terminaison *yle* est bonne en ce qu'elle s'éloigne des terminaisons en *ine*, telle que dans strychnine, salicine, etc.

(1) Il sera très intéressant d'apprendre comment ce corps se comporte à l'égard des composés du soufre.

« Représentons l'huile de vin, que je propose de nommer *éthérine*, par $C^4 H^8 = Ae$, nous aurons :

$Ae + 2\, \underline{\dot{H}} =$ alcool.

$Ae + \underline{\dot{H}} =$ éther.

$Ae + \underline{H}\underline{Cl} =$ éther hydrochlorique.

$Ae + \underline{\dddot{N}}\underline{\dot{H}} =$ éther nitrique.

$Ae + \dot{Bz}\underline{\dot{H}} =$ éther benzoylique.

$Ae\dddot{S} + \underline{\dot{H}}\dddot{S} =$ acide sulfovinique (d'après Hennel et Sérullas).

$Ae + 2\, \underline{\dot{H}}\dddot{S} =$ acide sulfovinique (d'après Woëhler et Liebig).

$2\, Ae\dddot{S} + \underline{\dot{H}} =$ sulfate d'hydrogène bi-carboné.

$Ae + \overline{A}\underline{\dot{H}} =$ éther acétique.

$2\, Ae + \overline{A}\underline{\dot{H}} =$ esprit pyro-acétique.

$Ae + 2\, Pt\underline{Cl} =$ éther muriatique de Zeise.

? $Ae + 2\, \dot{Pt} =$ oxidule de platine éthéré.

? $Ae + 2\, Pt =$ platine éthéré.

« Supposons qu'il existe un oxide de l'éthérine $= \dot{Ae}$, nous aurons :

(1) $\dot{Ae} + \underline{\dot{H}} =$ esprit de bois (*holzgeist*).

$2\, \dot{Ae} + \underline{\dot{H}} =$ acétal ou nouvel éther oxigéné de Dœbereiner.

---

(1) D'après les analyses de deux corps que j'ai communiquées par lettre à M. Berzélius, et qui paraîtront dans un des prochains cahiers de ce journal. J. L.

« On voit, d'après ces deux formules, que l'acétal est à l'esprit de bois ce qu'est l'esprit pyro-acétique relativement à l'éther acétique.

« Une chose sur laquelle je crois devoir insister, c'est que l'on ne doit faire l'emploi de formules que lorsque les idées qu'elles doivent exprimer reposent sur des vérités constatées, autrement elles conduiraient à une extrême confusion. »

ANNONCE *des Prix décernés par l'Académie royale des Sciences pour l'année* 1832.

I. *Grand prix de mathématiques.*

L'Académie avait proposé une seconde fois le sujet suivant pour le prix de mathématiques qu'elle devait adjuger cette année : *Examiner dans ses détails le phénomène de la résistancc des fluides en déterminant avec soin, par des expériences exactes, la pression que supportent séparément un grand nombre de points convenablement choisis sur les parties antérieures, latérales et postérieures d'un corps, lorsqu'il est exposé au choc de ce fluide en mouvement, et lorsqu'il se meut dans le même fluide en repos ; mesurer la vitesse de l'eau en divers points des filets qui avoisinent le corps ; construire sur les données de l'observation, les courbes qui forment les filets; déterminer le point où commence leur déviation en avant du corps ; enfin établir, s'il est possible, sur les résultats de ces expériences, des formules empiriques*

que l'on comparera ensuite avec l'ensemble des expériences faites antérieurement sur le même sujet.

L'Académie n'ayant reçu aucun mémoire relatif à cette question, s'est déterminée à la retirer.

II. *Médaille fondée par Lalande.*

L'Académie a décerné cette année, sur les fonds provenant de la rente que Lalande lui a léguée, deux médailles d'or de 300 francs :

L'une à M. Gambart, directeur de l'Observatoire de Marseille, pour la découverte qu'il a faite le 19 juillet 1832, d'une nouvelle comète ;

L'autre à M. Valz, de Nîmes, pour les recherches dont l'astronomie lui est redevable, sur les diminutions de volume que les nébulosités cométaires éprouvent à mesure qu'elles se rapprochent du soleil.

III. *Prix de physiologie expérimentale fondé par M. de Montyon.*

L'Académie n'ayant reçu cette année aucun ouvrage de physiologie expérimentale qui lui ait paru mériter le prix, et considérant, d'ailleurs, que parmi les ouvrages d'anatomie qui sont parvenus à sa connaissance, il en est plusieurs qui ne peuvent manquer d'éclairer la physiologie, a cru devoir accorder, à titre d'encouragement, une médaille en or de la valeur de *trois cents francs* à chacun des auteurs dont les noms suivent :

1° M. Carus pour son ouvrage sur le mouvement du

sang dans les larves de certaines espèces d'insectes névroptères ;

2° M. Müller, pour ses recherches sur la structure des glandes sécrétoires ;

3° M. Ehrenberg, pour son ouvrage sur l'organisation et la distribution systématique et géographique des animaux infusoires ;

4° MM. Delpech et Coste, pour leurs recherches anatomiques sur l'évolution des embryons ;

5° M. Lauth, pour son anatomie du testicule humain ;

6° M. Martin-Saint-Ange, pour ses recherches sur la circulation du sang dans l'embryon et le fœtus de l'homme.

IV. *Prix de mécanique, fondé par M. de Montyon.*

L'Académie accorde, à titre d'encouragement, une médaille d'or de la valeur de trois cents francs à M. Thilorier, pour sa nouvelle pompe à faire le vide, fonctionnant sans le secours d'aucune pièce mobile;

Une médaille d'or de la même valeur, aussi à titre d'encouragement, à M. Pixii fils, pour les dispositions ingénieuses qu'il a introduites dans les appareils électro-magnétiques.

V. *Prix fondé par M. de Montyon, en faveur de celui qui aura découvert les moyens de rendre un art ou un métier moins insalubre.*

L'Académie a décerné une récompense de *huit mille francs* à M. Ismaël Robinet, ouvrier verrier, de la

cristallerie de Bacarat, pour l'invention d'un instrument propre à remplacer le souffle de la poitrine dans la confection des cristaux, tout en donnant plus de puissance et de perfection aux procédés de fabrication.

Un mémoire de Gendrin sur l'emploi de la limonade sulfurique comme moyen préservatif et curatif de la colique de plomb, a fixé l'attention de l'Académie. Ce travail pourrait devenir l'objet d'un prix au concours prochain, s'il était reproduit avec un nombre suffisant d'observations pour ne plus laisser aucun doute sur l'efficacité de ce mode de traitement.

IV. *Prix de médecine, fondé par M. de Montyon en faveur de ceux qui auront perfectionné l'art de guérir.*

L'Académie a décidé qu'il serait accordé cette année à titre de récompense ou d'encouragement :

1° Une somme de *quinze cents francs* à M. le docteur Rousseau pour les expériences qu'il a faites sur l'efficacité de la feuille de Houx dans le traitement des fièvres intermittentes.

2° Une somme égale à M. Lecanu pour ses recherches chimiques sur le sang.

3° Une somme égale à M. Parent du Châtelet, pour les expériences qu'il a tentées afin de savoir jusqu'à quel point le rouissage du chanvre est nuisible à la santé.

4° *Quatre mille francs* à M. Manec, pour son traité théorique et pratique de la ligature des artères.

5° *Deux mille francs* à M. Bennati, pour ses recherches physiologiques sur les modifications produites dans

la voix par l'action des organes situés au-dessus du larynx.

6° *Quatre mille francs* à M. Deleau, pour un nouveau moyen de son invention, applicable au diagnostic et au traitement des maladies de l'oreille.

7° *Quinze cents francs* à M. Mérat, pour avoir concouru à faire connaître en France et à propager l'emploi de l'écorce de grenadier contre le tœnia.

8° *Quinze cents francs* à M. Villermé, pour ses recherches sur la durée comparative de la vie, le développement de la taille de l'homme, et la fréquence des maladies, dans les deux conditions opposées d'aisance et de pauvreté.

9° *Deux mille francs* à M. Leroux de Vitry-le-Français, pour la découverte de la salicine et de ses propriétés fébrifuges.

L'établissement que M. Leroux vient de former pour fabriquer en grand la salicine, permet d'espérer que l'emploi de ce médicament deviendra bientôt plus général; si les nouvelles observations viennent confirmer l'idée avantageuse que l'on a conçue de son efficacité, cette découverte pourra devenir l'objet de l'un des prix de la fondation Montyon.

L'Académie a vu avec intérêt les nouveaux procédés de lithotritie qui lui ont été présentés par MM. Jacobson, Heurteloup, Tanchou et Amussat; si elle n'accorde, cette année, aucune récompense à ce genre de travaux, c'est qu'elle désire qu'une plus longue expérience ait suffisamment constaté la supériorité de ces nouveaux moyens sur ceux qui étaient déjà connus.

Elle se prononcera aussi l'année prochaine sur l'em-

ploi du chlore, proposé par M. Gannal pour le traitement de la phthisie pulmonaire.

VII. *Prix de statistique, fondé par M. de Montyon.*

Ce prix, consistant en une médaille d'or de la valeur de *cinq cents trente francs*, a été décerné à la *Topographie des Vignobles* de M. Julien, édition de 1832.

Programme *des Prix proposés par l'Académie des Sciences pour les années* 1833 *et* 1834.

Grand prix de mathématiques, pour 1834.

Ce prix sera décerné dans la séance publique de 1834, au mémoire, soit manuscrit, soit imprimé depuis le commencement de 1832, *adressé directement* à l'Académie, et qui contiendra une découverte importante pour l'analyse, ou une nouvelle application du calcul à l'astronomie ou à la physique.

Le prix consistera en une médaille d'or de la valeur de *trois mille francs*.

Les ouvrages ou mémoires devront être remis au secrétariat de l'Institut avant le 11 mars 1834. *Ce terme est de rigueur.* Les auteurs pourront faire connaître leur nom ou l'inscrire dans un billet cacheté. Dans ce dernier cas, le billet, suivant l'usage, ne sera ouvert que si la pièce est couronnée.

Grand prix de physique pour 1833.

L'Académie rappelle qu'elle a proposé pour sujet du

grand prix de physique à distribuer dans sa séance publique de 1833, les questions suivantes :

Les organes creux, que M. Schultz a désignés sous le nom de vaisseaux du latex, existent-ils dans le plus grand nombre des végétaux, et quelle place y occupent-ils ? Sont-ils séparés les uns des autres ou réunis en un réseau par de fréquentes anastomoses ? Quelles sont l'origine, la nature et la destination des sucs qu'ils contiennent ? Ces sucs ont-ils un mouvement de translation, et à quelle cause, soit interne, soit externe, faut-il attribuer ce mouvement ? Enfin, jusqu'à quel point est-on en droit d'adopter ou de rejeter l'opinion de quelques physiologistes modernes qui admettent dans les végétaux une circulation de sucs comparable à celle du sang dans les animaux.

Les concurrens devront joindre à leurs mémoires des dessins anatomiques faits d'après nature.

Ils les feront parvenir au secrétariat de l'Institut avant le premier janvier 1833.

Ce terme est de rigueur.

Le prix consistera en une médaille d'or de la valeur de *trois mille francs*.

Grand prix de mathématiques pour 1834.

L'Académie avait proposé la question suivante, pour le prix qu'elle devait décerner en 1832 :

Les explications plus ou moins ingénieuses que les physiciens ont données du phénomène de la grêle, laissent encore beaucoup à désirer. L'Académie a pensé

que cette question pourrait aujourd'hui être étudiée avec succès ; que les connaissances exactes qu'on a déjà acquises sur le rayonnement de la chaleur, sur la température de l'atmosphère à différentes élévations, sur le froid qu'engendre l'évaporation, sur l'électricité, etc., conduiront peut-être à une solution complète de cet important problème météorologique. Les concurrens sont invités à se bien pénétrer des vues de l'Académie ; ce qu'elle demande, c'est une théorie appuyée sur des expériences positives, sur des observations variées, faites, s'il est possible, dans les régions même où naît la grêle, et qui puisse remplacer les aperçus vagues dont on a été forcé de se contenter jusqu'ici. En traitant de la formation des grêlons, quant à leur constitution physique, quant à l'énorme volume qu'ils acquièrent quelquefois, quant aux saisons de l'année et aux époques du jour dans lesquels on les observe ordinairement, il sera donc indispensable de suivre les conséquences de la théorie qu'on aura adoptée, jusqu'aux applications numériques, soit que cette théorie mette seulement en œuvre les propriétés déjà connues de la chaleur et de l'électricité, soit qu'elle se fonde sur des propriétés nouvelles résultant d'expériences incontestables.

Le prix consistait en une médaille d'or de la valeur de *trois mille francs*.

Les conditions du programme n'ayant été remplies par aucun des concurrens, l'Académie remet la question au concours.

Les mémoires devront être remis au secrétariat de l'Académie avant le 1er mars 1834.

Ce terme est de rigueur.

Prix d'astronomie fondé par M. de Lalande.

La médaille fondée par M. de Lalande pour être donnée annuellement à la personne qui, en France ou ailleurs (les membres de l'Institut exceptés), aura fait l'observation la plus intéressante ou le mémoire le plus utile aux progrès de l'astronomie, sera décernée dans la séance publique de l'année 1833.

La médaille est ordinairement de 635 francs; mais en 1833, l'Académie, s'il y a lieu, pourra en augmenter la valeur de toutes les sommes qui sont restées disponibles dans les années 1830 et 1831.

Prix de physiologie expérimentale fondé par M. de Montyon.

Feu M. le baron de Montyon a offert une somme à l'Académie des sciences, avec l'intention que le revenu fût affecté à un prix de physiologie expérimentale à décerner chaque année; et le roi ayant autorisé cette fondation par une ordonnance en date du 22 juillet 1818,

L'Académie annonce qu'elle adjugera une médaille d'or de la valeur de *huit cent quatre-vingt quinze francs* à l'ouvrage, imprimé ou manuscrit, qui lui paraîtra avoir le plus contribué aux progrès de la physiologie expérimentale.

Le prix sera décerné dans la séance publique de 1833.

Prix de mécanique fondé par M. de Montyon.

M. de Montyon a offert une rente sur l'État, pour la fondation d'un prix annuel, autorisé par une ordonnance royale du 29 septembre 1819, en faveur de celui qui, au jugement de l'Académie royale des sciences,

s'en sera rendu le plus digne en inventant ou en perfectionnant des instrumens utiles aux progrès de l'agriculture, des arts mécaniques et des sciences.

Ce prix sera une médaille d'or de la valeur de *mille francs*. Les ouvrages ou mémoires adressés par les auteurs, ou, s'il y a lieu, les modèles des machines ou des appareils devront être envoyés francs de port au secrétariat de l'Institut avant le 1er avril 1833.

Prix divers du legs Montyon, pour 1833.

Conformément au testament de feu M. le baron Auget de Montyon, et aux ordonnances royales du 29 juillet 1821, du 2 juin 1824 et du 23 août 1829, il sera décerné un ou plusieurs prix aux auteurs des ouvrages ou des découvertes qui seront jugés les plus utiles à l'art de guérir et à ceux qui auront trouvé les moyens de rendre un art ou un métier moins insalubre.

L'Académie a jugé nécessaire de faire remarquer que les prix dont il s'agit ont expressément pour objet des découvertes et inventions propres à perfectionner la médecine ou la chirurgie, ou qui diminueraient les dangers des diverses professions ou arts mécaniques.

Les pièces admises au concours n'auront droit aux prix qu'autant qu'elles contiendront une découverte parfaitement déterminée.

Si la pièce a été produite par l'auteur, il devra indiquer la partie de son travail où cette découverte se trouve exprimée : dans tous les cas, la commission chargée de l'examen du concours fera connaître que c'est à la découverte dont il s'agit que le prix est donné.

Les sommes qui seront mises à la disposition des auteurs des découvertes ou des ouvrages couronnés, ne

peuvent être indiquées d'avance avec précision, parce que le nombre des prix n'est pas déterminé ; mais les libéralités du fondateur et les ordres du roi ont donné à l'Académie les moyens d'élever ces prix à une valeur considérable ; en sorte que les auteurs soient dédommagés des expériences ou recherches dispendieuses qu'ils auraient entreprises, et reçoivent des récompenses proportionnées aux services qu'ils auraient rendus, soit en prévenant ou diminuant beaucoup l'insalubrité de certaines professions, soit en perfectionnant les sciences médicales.

Conformément à l'ordonnance du 23 août, il sera aussi décerné des prix aux meilleurs résultats des recherches entreprises sur les questions suivantes, proposées par l'Académie, conformément aux vues du fondateur.

Questions de médecine.

L'Académie avait proposé la question suivante pour sujet du prix qu'elle devait décerner en 1832.

Déterminer quelles sont les altérations physiques et chimiques des organes et des fluides dans les maladies désignées sous le nom de fièvres continues?

Quels sont les rapports qui existent entre les symptômes de ces maladies et les altérations observées ?

Insister sur les vues thérapeutiques qui se déduisent de ces rapports ?

Deux mémoires ont été envoyés pour le concours, mais ni l'un ni l'autre ne renferment une solution satisfaisante de la question. Toutefois, l'Académie a distingué le Mémoire n° 2, portant pour épigraphe : « *La Mécine n'est que la physiologie de l'homme malade* »,

et elle se serait déterminée à accorder un encouragement à son auteur, si elle n'eût espéré qu'il reproduira son travail au prochain concours avec les perfectionnemens que de nouvelles recherches pourront y apporter.

L'importance de cette question détermine l'Académie à la remettre au concours, et pour en faciliter la solution complète, elle l'a divisée en deux questions distinctes, qui pourront être traitées séparément, l'une purement médicale, et l'autre entièrement chimique.

Question de médecine. *Déterminer quelles sont les altérations des organes dans les maladies désignées sous le nom de fièvres continues?*

Quels sont les rapports qui existent entre les symptômes de ces maladies et les altérations observées?

Insister sur les vues thérapeutiques qui se déduisent de ces rapports?

Question de chimie médicale. *Déterminer quelles sont les altérations physiques et chimiques des solides et des liquides dans les maladies désignées sous le nom de fièvres continues?*

Les prix consisteront, *pour chacun de ces deux sujets*, en une médaille d'or de la valeur de *cinq mille francs*. Les mémoires devront être remis francs de port, au secrétariat de l'Institut avant le 1er janvier 1834.

Question de chirurgie.

L'Académie avait proposé la question suivante pour sujet du prix qu'elle devait décerner en 1832 :

Déterminer par une série de faits et d'observations authentiques, quels sont les avantages et les inconvéniens des moyens mécaniques et gymnastiques appliqués à la cure des difformités du système osseux?

Cinq Mémoires ont été adressés à l'Académie pour ce concours. Ces ouvrages s'éloignent tellement de la question, qu'ils semblent avoir été composés pour une autre occasion : aucun d'eux n'atteint le but principal de la question proposée, c'est-à-dire de faire connaître les avantages et les inconvéniens de l'emploi des moyens mécaniques et gymnastiques, et de dégager, par une comparaison attentive de ces inconvéniens et de ces avantages, la vérité, des doutes et des contradictions dont elle est encore enveloppée. Le prix ne sera donc point décerné cette année ; mais l'Académie a décidé que la même question serait remise au concours ; elle engage les concurrens à se rappeler que l'on demande :

1° La description générale et anatomique des principales difformités qui peuvent affecter la colonne vertébrale, le thorax, le bassin et les membres ;

2° Les causes connues ou probables de ces infirmités, le mécanisme suivant lequel elles sont produites, ainsi que l'influence qu'elles exercent sur les fonctions et particulièrement sur la circulation du sang, la respiration, la digestion et les fonctions du système nerveux ;

3° De désigner d'une manière précise celles qui peuvent être combattues avec espoir de succès par l'emploi des moyens mécaniques ; celles qui doivent l'être par d'autres moyens ; enfin celles qu'il serait inutile ou dangereux de soumettre à aucun genre de traitement ;

4° De faire connaître avec soin les moyens mécaniques qui ont été employés jusqu'ici pour traiter les difformités, soit du tronc, soit des membres, en insistant davantage sur ceux auxquels la préférence doit être accordée.

La description de ces derniers sera accompagnée de

dessins détaillés ou de modèles, et leur manière d'agir devra être démontrée sur des personnes atteintes de difformités.

Les concurrens devront aussi établir par des faits les améliorations obtenues par les moyens mécaniques non-seulement sur les os déformés, mais sur les autres organes et sur leurs fonctions, et en premier lieu sur le cœur, le poumon, les organes digestifs et le système nerveux.

Ils distingueront parmi les cas qu'ils citeront, ceux dans lesquels les améliorations ont persisté, ceux où elles n'ont été que temporaires, et ceux dans lesquels on a été obligé de suspendre le traitement ou d'y renoncer à raison des accidens plus ou moins graves qui sont survenus.

Enfin la réponse à la question devra mettre l'Académie dans le cas d'apprécier à sa juste valeur l'emploi des moyens mécaniques et gymnastiques proposés pour combattre et guérir les diverses difformités du système osseux.

Le prix consistera en une médaille d'or de la valeur de *dix mille francs*. Les mémoires devront être remis au secrétariat de l'Institut avant le 1er janvier 1834.

Ce terme est de rigueur.

Prix de statistique fondé par M. de Montyon.

Parmi les ouvrages qui auront pour objet une ou plusieurs questions relatives à la statistique de la France, celui qui, au jugement de l'Académie, contiendra les recherches les plus utiles, sera couronné dans la première séance publique. On considère comme admis à ce concours les Mémoires envoyés en manuscrit, et ceux qui, ayant été imprimés et publiés, seront parvenus à

la connaissance de l'Académie; sont seuls exceptés les ouvrages de ses membres résidens.

Les Mémoires manuscrits ou imprimés, adressés par les auteurs, doivent être envoyés au secrétariat de l'Institut, *franc de port*, et remis avant le 1er avril 1833; ils peuvent porter le nom de l'auteur; ce nom peut aussi être écrit dans un billet cacheté joint au Mémoire.

Le prix consistera en une médaille d'or équivalente à la somme de *cinq cent trente francs*. Il sera décerné dans la séance publique de 1833.

Les concurrens pour tous les prix sont prévenus que l'Académie ne rendra aucun des ouvrages qui auront été envoyés au concours; mais les auteurs auront la liberté d'en faire prendre des copies.

EXPÉRIENCES *sur le Geranium zonale*;

PAR M. HENRI BRACONNOT,

Correspondant de l'Institut.

Le genre intéressant des *geranium*, l'un des plus nombreux du règne végétal, est fort remarquable, surtout par la manière dont il se multiplie tous les jours à l'aide des hybrides et de la culture. Il comprend, comme on le sait, beaucoup d'espèces dont l'écorce et les feuilles épaisses sont douées d'une acidité prononcée. J'ai remarqué que les branches de ces espèces charnues, étant dépouillées de feuilles et de fleurs, se couvraient des unes et des autres, lorsqu'on les suspendait au plafond d'une serre. Ce fait, dont j'ai fait part à M. de Dombasle, qui l'a publié il y a long-temps dans

ses Mémoires, m'a suggéré le moyen de conserver ces belles plantes pendant l'hiver dans un lieu où la gelée n'a pas d'accès, et sans autres précautions que de les réunir en bottes pour ensuite les distribuer en pleine terre, où leur végétation devient plus vigoureuse et plus belle qu'en pots. Je désirais connaître la nature de l'acide libre, ainsi que les autres principes qui entrent dans la composition de leurs sucs. Déjà, dans un Mémoire sur les acides végétaux qui saturent la potasse et la chaux dans les plantes, j'avais soumis les *geranium pratense* et *sanguineum* à quelques essais; mais comme ils laissent beaucoup à désirer, ainsi qu'on peut le voir (1), j'ai cru devoir faire de nouvelles expériences sur le géranium des jardins (*geranium zonale*).

Les tiges de cette plante, garnies de feuilles et venues en pleine terre, ont été cueillies sur la fin d'octobre et pilées dans un mortier; il en est sorti par expression un suc, lequel jeté sur un filtre a passé rapidement et a laissé une fécule verte contenant du tartrate et du tannate de chaux, de la chlorophylle et des débris ligneux.

Le suc filtré presque incolore, a pris, avec le sulfate de fer peroxidé, une belle couleur bleue comme de l'encre.

Evaporé en consistance syrupeuse, il s'est pris en une masse grenue cristalline, laquelle, exprimée dans une toile, y a laissé un sel terreux blanc assez abondant, peu soluble dans l'eau. Décomposé par l'acide sulfurique affaibli, il a fourni un acide cristallisé ayant toutes les propriétés de l'acide tartrique.

La liqueur acide séparée du tartrate de chaux, aban-

(1) *Annales de Chimie*, t. 70, p. 285.

donnée à elle-même pendant plusieurs jours dans un lieu frais, a laissé déposer de nouveaux cristaux bien différens des premiers ; lavés avec un peu d'eau, ils étaient très blancs et avaient l'aspect, la saveur acide et la médiocre solubilité de la crême de tartre ; cependant, étant chauffés sur une lame de platine, ils se sont liquéfiés, et n'ont laissé pour résidu que de la chaux. Le même sel acide, redissous dans l'eau chaude, a cristallisé entièrement par l'évaporation spontanée en prismes courts et aplatis, terminés en biseaux.

Ce sel acide calcaire est en grande partie décomposé par l'alcool, qui s'empare de l'excès de son acide, et laisse un sel neutre peu soluble dans l'eau. Ce dernier a été décomposé, à l'aide de la chaleur, par une dissolution de carbonate de soude, et on a versé, dans la liqueur filtrée et saturée par l'acide, de l'acétate de plomb, qui y a formé un précipité très blanc, abondant, lequel a été lavé après l'avoir séparé de la liqueur par le filtre. Cette liqueur, réunie à l'eau de lavage, a laissé déposer au bout de vingt-quatre heures des cristaux en houppes très élégantes, qui se sont liquéfiés dans l'eau bouillante en s'y dissolvant en partie ; la liqueur, en refroidissant, a laissé déposer un précipité blanc, floconneux, amorphe ; mais après vingt-quatre heures, ce précipité insoluble et opaque était complètement transformé en ces houppes nacrées, brillantes et si délicates dont je viens de parler ce qui m'a paru fort remarquable.

Revenons au dépôt acidifère abondant, formé par l'acétate de plomb : après l'avoir décomposé par un courant de gaz hydrogène sulfuré, on a obtenu, par l'évaporation de la liqueur filtrée, un acide syrupeux, incolore, très aigre, qui dans un lieu sec a parfaitement

cristallisé en une masse blanche, opaque, hérissée de petits grains hémisphériques.

L'eau de chaux et l'eau de baryte ne produisent aucun trouble dans la solution aqueuse de cet acide. Il produit avec la potasse ou la soude des combinaisons neutres déliquescentes, et avec la magnésie et l'oxide de zinc des sels cristallisables médiocrement solubles dans l'eau.

Enfin, en ajoutant à une dissolution étendue du même acide de l'acétate de plomb, il en résulte un précipité blanc, floconneux, abondant, lequel finit peu à peu par diminuer considérablement de volume pour s'agréger en grouppes de cristaux nacrés, très déliés, transparens, formés par des lames rectangulaires excessivement minces partant d'un centre commun.

A cette dernière propriété si caractéristique on ne peut méconnaître l'acide malique dans toute sa pureté, car il est le seul, parmi tous les acides végétaux, qui offre un semblable résultat.

Le suc du géranium zonale, évaporé en consistance de sirop et débarrassé par la cristallisation de tout le tartrate de chaux et de la plus grande partie du malate acide de chaux, était encore d'une acidité prononcée. Il a été agité à différentes reprises avec de l'alcool, qui s'est chargé de toute la matière tannante et de plusieurs autres matières dont je parlerai plus bas.

Ainsi lavé à l'alcool, le liquide syrupeux a conservé obstinément son acidité, même après en avoir fait bouillir une portion avec de l'eau et de la craie. Redissous dans une suffisante quantité d'eau, on a versé dans la liqueur de l'ammoniaque, qui y a produit un dépôt gélatineux abondant, ayant l'aspect d'un phosphate ter-

reux ; bien lavé et chauffé au rouge dans un creuset de platine, il a laissé une masse blanche, formée en effet de phosphate de chaux et de phosphate de magnésie, qui a été entièrement dissoute presque sans effervescence dans l'acide hydrochlorique affaibli. Afin de séparer la magnésie de cette dissolution, on y a ajouté de l'ammoniaque ; le dépôt qui en est résulté a été séparé de la liqueur ; celle-ci a donné avec la potasse un second précipité, lequel, traité par l'acide sulfurique, a fourni une quantité notable de sulfate de magnésie ; mais ce sel a été obtenu en bien plus grande quantité du premier dépôt produit par l'ammoniaque, en faisant bouillir ce dépôt avec une dissolution étendue d'acétate de plomb jusqu'à ce que la liqueur surnageante ne retienne presque plus de plomb, l'évaporant à siccité et chauffant au rouge le résidu avec de l'acide sulfurique.

Le suc du géranium zonale retenait donc, comme on vient de le voir, à l'aide de l'acide malique libre ou du malate acide de chaux, une quantité assez considérable de tartrate de chaux et beaucoup de phosphate de chaux et de magnésie.

Après avoir précipité cette dernière combinaison par l'ammoniaque qui a saturé l'acide libre, la liqueur ne semblait plus sensiblement retenir de chaux, comme l'a indiqué l'acide oxalique. On y a versé de l'acétate de plomb, qui a donné naissance à un précipité blanchâtre abondant. Décomposé par l'acide sulfurique, il en est résulté un acide coloré qu'il a été impossible de saturer avec de la craie (1). On a obtenu ainsi un sel acide, le-

(1) Il est singulier que l'on ne puisse neutraliser l'acide malique impur avec du carbonate de chaux ; c'est un fait qui déjà

quel, purifié après plusieurs cristallisations, avait toutes les propriétés du malate acide de chaux.

La liqueur séparée du dépôt formé par l'acétate de plomb, après avoir été privée par le carbonate d'ammoniaque du plomb qu'elle retenait, a laissé après son évaporation un résidu, lequel, redissous plusieurs fois dans l'eau et précipité successivement de ce liquide par l'alcool, a présenté une matière jaunâtre, inaltérable à l'air et d'une saveur agréable de viande rôtie. A la distillation, elle a fourni un produit acide. Au surplus, cette matière était loin d'être pure, car elle a laissé après sa combustion une quantité remarquable de chaux et de potasse lesquelles étaient retenues en combinaison par de l'acide malique.

Il me reste encore, pour terminer cette analyse, à examiner le liquide alcoolique résultant des lavages du géranium zonale rapproché par l'évaporation et préalablement privé de tartrate de chaux et de la plus grande partie du malate acide de chaux.

Ces lavages, distillés pour en recueillir la majeure partie de l'alcool, ont ensuite laissé, après une évaporation ménagée, un extrait d'un jaune brunâtre d'une saveur astringente extrêmement prononcée, à peu près comme celui de noix de galle, mais plus acide. L'eau avec laquelle on l'a délayé, en affaiblissant cet acide, a produit un précipité floconneux, soluble par l'addition

---

avait été observé par Schéele. Cependant il en est tout autrement, ainsi que je m'en suis assuré, lorsqu'on emploie le même acide dans toute sa pureté. Ne peut-on pas supposer, dans le premier cas, que la matière étrangère qui masque l'acide malique, joue avec lui un rôle analogue à l'alcool, lequel étant uni à beaucoup d'autres acides, les empêche de réagir sur les carbonates, comme il résulte des expériences remarquables de M. Pelouze.

d'une portion du même extrait ou dans un acide végétal. Ainsi obtenu par l'eau et recueilli sur un filtre, ce précipité bien lavé est insipide, d'une couleur rougeâtre. Il est à peine soluble dans l'eau froide, à laquelle il communique une couleur jaunâtre. L'eau bouillante en dissout un peu plus, et la liqueur se trouble en refroidissant. Les véritables dissolvans de cette matière sont les acides végétaux, l'alcool, et surtout les alcalis caustiques ou carbonatés, excepté cependant le bi-carbonate d'ammoniaque, qui n'a aucune action sur elle.

Si dans sa dissolution acétique on verse de l'eau, la liqueur se trouble; mais en y ajoutant un peu d'acide sulfurique, il se manifeste un précipité abondant. Au reste, cette même matière, qui colore en noir les sels de fer, produit avec les acides minéraux des combinaisons insolubles. Elle a d'ailleurs toutes les propriétés de la substance désignée sous le nom d'apothème (1).

La liqueur provenant de la précipitation de l'apothème par l'eau en retenait encore une assez grande quantité. Cette liqueur s'est comportée avec les réactifs à la manière d'une infusion de noix de galle; en effet, comme celle-ci, elle a produit de l'acide gallique après un commencement de fermentation, et avec le sulfate de fer, elle a donné une liqueur d'un bleu foncé noirâtre, pouvant remplacer la plus belle encre.

L'acide sulfurique y produit un dépôt pulvérulent, rougeâtre, assez soluble dans l'eau; il s'agglomère à une douce chaleur, en une masse pisiforme brunâtre, qui peut être considérée comme une combinaison

---

(1) La solubilité de cette matière par les acides végétaux me paraît justifier l'emploi du vinaigre indiqué dans quelques recettes pour la fabrication de l'encre.

de l'acide sulfurique avec le tannin et l'apothème.

Les alcalis caustiques ou carbonatés y produisent aussi des dépôts fort abondans, d'un blanc fauve, lesquels contiennent du tannin, de l'apothème et de la magnésie.

De l'hydrate de chaux en excès, délayé dans la liqueur astringente dont il s'agit, a fait prendre au mélange une couleur verte foncée. Le liquide filtré était décidément alcalin; mais par l'évaporation il a laissé un extrait jaunâtre rougissant le tournesol, attirant l'humidité, d'une saveur salée et amère, mais nullement astringente; il retenait néanmoins encore un peu de tannin, beaucoup de malate de potasse et de muriate de potasse, ainsi que du malate de chaux.

Il résulte des expériences précédentes, que le suc filtré du géranium zonale contient :

1° Une quantité remarquable de malate acide de chaux;

2° Un peu de malate acide de magnésie;

3° Beaucoup de tartrate de chaux;

4° Beaucoup de phosphate de chaux et de magnésie;

5° Du tannin;

6° De l'acide gallique;

7° De l'apothème;

8° Du tannate de chaux;

9° Une matière extractiforme, insoluble dans l'alcool, d'une saveur de viande rôtie;

10° Du malate de potasse;

11° Du chlorure de potassium.

Les autres espèces de pelargonium acides offriront sans doute, à peu de chose près, les mêmes substances.

Nancy, le 10 janvier 1833.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN.			MIDI.			3 HEURES DU SOIR.			9 HEURES DU SOIR.			THERMOMÈTRE.		ÉTAT DU CIEL à midi.	VENTS à midi.
	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	maxim.	minim.		
1	752,82	+12,7	100	751,60	+14,2	95	752,38	+14,2	92	754,95	+12,0	99	+14,2	+12,0	Pluie.	O. S. O.
2	756,07	+12,7	99	754,70	+14,0	96	753,30	+15,9	98	751,05	+15,3	99	+15,9	+11,5	Pluie fine, brouillard.	S.
3	751,32	+13,5	89	753,62	+15,0	68	755,00	+12,5	82	756,92	+10,2	84	+15,0	+10,2	Nuageux.	O. N. O.
4	754,54	+10,5	99	753,75	+12,3	94	752,80	+10,3	99	751,70	+ 7,0	98	+12,3	+ 7,0	Pluie.	S. O.
5	745,26	+ 5,0	99	745,62	+ 7,2	84	746,75	+ 6,2	80	750,77	+ 3,2	98	+ 7,2	+ 3,2	Couvert, brouill. léger	S. O.
6	758,32	+ 4,0	90	758,90	+ 5,3	80	759,33	+ 5,5	70	761,80	+ 2,5	82	+ 5,5	+ 1,3	Très-nuageux.	N. N. E. fort.
7	762,22	+ 1,0	86	761,53	+ 3,2	80	760,35	+ 4,2	76	759,60	+ 2,2	83	+ 4,2	+ 0,5	Nuageux.	N. N. E.
8	756,14	+ 0,5	99	765 05	+ 3,5	89	756,05	+ 3,0	89	757 40	+ 0,8	96	+ 3,5	+ 0,3	Neige.	E.
9	757,92	+ 3,0	99	757,42	+ 4,7	96	757,36	+ 4,7	99	757,50	+ 4,7	99	+ 4,7	+ 2,2	Couvert, brouillard.	S.
10	754,56	+ 5,8	99	753,32	+ 6,8	99	751,94	+ 6,8	99	749,44	+ 7,3	99	+ 7,3	+ 5,3	Pluie.	S. E.
11	750,25	+ 8,5	99	750,07	+11,5	95	749,43	+11,8	86	750,80	+ 6,2	99	+11,8	+ 6,2	Nuageux.	S. O.
12	752,23	+ 6,3	99	751,78	+ 9,3	89	750,74	+ 7,8	88	751,07	+ 3,8	98	+ 9,3	+ 3,8	Quelques éclaircies.	S.
13	752,00	+ 2,7	99	752,30	+ 5,0	99	752,30	+ 5,7	98	754,44	+ 4,7	99	+ 5,7	+ 2,2	Couvert brouillard.	E.
14	754,96	+ 5,0	99	754,90	+ 6,3	99	754,68	+ 6,0	99	754,52	+ 5,0	99	+ 6,3	+ 4,3	Brouillard humide.	S. S. E.
15	753,92	+ 5,5	99	753,92	+ 7,6	99	754,38	+ 8,1	99	756,45	+ 7,5	99	+ 8,1	+ 3,5	Pluie fine, brouillard.	S.
16	760,80	+ 6,5	99	761,16	+ 8,4	90	761,17	+ 9,0	83	763,20	+ 5,8	97	+ 9,0	+ 5,8	Nuageux, brouillard.	N. N. E.
17	765,80	+ 4,2	96	764,92	+ 5,4	89	764,13	+ 5,4	87	764,40	+ 5,7	92	+ 5,7	+ 3,7	Couvert, brouillard.	E.
18	762,35	+ 5,3	90	761,13	+ 6,5	88	760,04	+ 6,0	88	759,04	+ 5,3	99	+ 6,5	+ 4,5	Couvert, brouillard.	E.
19	756,98	+ 3,0	96	755,84	+ 6,9	95	754,93	+ 9,2	90	754,70	+ 4,0	99	+ 9,2	+ 1,7	Beau, brouillard.	E.
20	752,92	+ 3,0	99	751,82	+ 7,3	88	750,90	+ 9,5	86	750,90	+ 5,5	95	+ 9,5	+ 2,3	Beau.	E.
21	748,10	+ 7,0	90	747,22	+10,5	84	746,32	+10,7	83	748,35	+ 6,7	90	+10,7	+ 5,0	Très-nuageux, brouill.	S. E.
22	752,18	+ 5,8	92	752,58	+11,0	85	753,25	+11,8	76	755,56	+ 8,3	77	+11,8	+ 4,4	Nuageux, brouillard.	S. E.
23	757,70	+ 5,7	82	757,60	+10,0	74	757,86	+11,2	76	759,47	+ 6,2	84	+11,2	+ 4,0	Nuageux, brouillard.	E.
24	760,20	+ 4,0	94	759,54	+ 8,0	90	758,73	+ 9,0	89	759,15	+ 4,4	96	+ 9,0	+ 2,5	Beau, brouillard.	E.
25	757,54	+ 4,0	98	757,10	+ 7,7	96	756,64	+ 8,5	99	756,10	+ 7,7	99	+ 8,5	+ 2,5	Couvert, brouillard.	S. E.
26	751,90	+ 6,5	99	749,80	+ 7,8	99	748,97	+ 8,8	99	751,34	+ 6,3	99	+ 8,8	+ 6,3	Pluie.	S.
27	754,46	+ 3,5	99	753,50	+ 6,0	96	752,18	+ 5,5	98	752,38	+ 6,2	99	+ 6,2	+ 3,0	Couvert, brouillard.	S.
28	753,34	+ 7,0	90	755,00	+ 8,5	79	756,25	+ 8,5	72	758,90	+ 5,0	90	+ 8,5	+ 5,0	Nuageux.	S. O.
29	753,64	+ 7,2	99	753,28	+ 9,2	99	752,89	+ 8,5	87	750,38	+ 7,2	99	+ 9,2	+ 6,2	Couvert, brouillard.	S. O.
30	757,90	+ 6,0	90	758,20	+ 9,0	82	757,96	+ 8,3	90	756,08	+ 9,5	96	+ 9,5	+ 4,5	Nuageux.	O.
1	754,91	+ 6,9	96	754,65	+ 8,6	88	754,53	+ 8,3	88	755,11	+ 6,5	94	+ 9,0	+ 5,4	Moyennes du 1 au 10.	Pluie en cent.
2	756,22	+ 5,0	98	755,78	+ 7,4	93	755,27	+ 7,9	90	755,95	+ 5,4	98	+ 8,1	+ 3,8	Moyennes du 11 au 20.	Cour. 8,630
3	754,70	+ 5,7	93	754,38	+ 8,8	88	754,11	+ 9,1	87	754,77	+ 6,7	93	+ 9 3	+ 4.3	Moyennes du 21 au 30.	Terrasse, 6,742
	755,28	+ 5,8	96	754,93	+ 8,3	90	754,63	+ 8,4	88	755,28	+ 6,2	95	+ 8,8	+ 4,5	Moyennes du mois.	+ 6,7.

Recherches *sur les Phénomènes chimiques qui se passent dans l'Amalgamation américaine;*

Par M. Boussingault.

L'art d'extraire l'argent de ses minerais au moyen du mercure fut inventé au Mexique, dans l'année 1557, par un Espagnol nommé Bartolomé de Medina. Cet ingénieux procédé, à l'aide duquel on s'est procuré la plus grande partie de l'argent aujourd'hui en circulation, ne fut pendant long-temps que très imparfaitement connu, et par cela même jugé de la manière la plus défavorable par les métallurgistes des écoles les plus célèbres. Ce fut seulement après le voyage de M. de Humboldt que l'on commença en Europe à rectifier les idées vagues et désavantageuses qu'on s'était formées sur l'amalgamation américaine. Ce célèbre voyageur, prenant en considération les difficultés locales que présentent les mines de l'Amérique, leur pauvreté, la masse immense de minerais à traiter, s'aperçut qu'il ne fallait rien moins qu'une méthode aussi simple et aussi économique pour que le mineur pût exercer son industrie avec succès.

Lorsque la méthode d'amalgamation saxonne due aux travaux de de Born eut acquis une si étonnante célébrité dans le monde minérallurgique, le gouvernement espagnol songea à l'introduire dans ses colonies. Des métallurgistes expérimentés furent appelés au Mexique, au Pérou et dans la Nouvelle-Grenade, dans le but d'y naturaliser le procédé allemand. M. Sonneschmidt fut destiné à

la Nouvelle-Espagne ; mais au lieu d'y propager la nouvelle méthode, il devint lui-même un défenseur zélé de l'amalgamation américaine.

Tous les minerais réduits en farine subtile peuvent, par l'addition du sel marin, du magistral, du mercure et quelquefois de la chaux, donner la presque totalité de l'argent qu'ils contiennent. Les minerais qui abondent en galène et en pyrites sont les seuls qui doivent être préalablement grillés. La richesse des minerais n'est nullement un obstacle à l'amalgamation. Sonneschmidt essaya des résidus qui provenaient de minerai d'une richesse de 5 à 6 marcs d'argent au quintal ; ces résidus ne donnèrent à l'essai que $\frac{1}{16}$ d'once de fin.

Si l'amalgamation des minerais d'argent, quand elle est dirigée par un artiste expérimenté, donne toujours des résultats avantageux ; si les accidens qui surviennent pendant le travail sont aussitôt réparés qu'aperçus, cela tient à l'habitude, j'ai presque dit à l'instinct, que donne aux ouvriers une longue pratique. En effet, la théorie de cette opération est encore très obscure. On ne conçoit pas clairement comment le sel, le magistral peuvent, en réagissant sur le sulfure d'argent contenu dans les minerais, disposer le métal à s'amalgamer au mercure. On ne conçoit pas davantage quelle peut être l'action de la chaux qui s'ajoute dans certaine circonstance, et sans l'addition de laquelle on perdrait presque entièrement l'argent des minerais et le mercure ajouté pour l'extraire.

C'est dans la vue de jeter quelque jour sur la théorie encore incertaine de cet art important que j'ai entrepris les expériences qui font le sujet de ce Mémoire ; mais avant de les rapporter, je crois convenable, pour la clarté

lu sujet, d'exposer brièvement le procédé d'amalgamation imaginé par Bartolomé de Medina ; cette exposition me paraît d'autant plus nécessaire que cette méthode est encore loin d'être généralement connue.

Les minerais qu'on destine à l'amalgamation sont ordinairement bocardés à sec. On ne leur fait subir aucun lavage. Le minerai, réduit en poudre, est broyé avec de l'eau dans un *arrastre*, jusqu'à ce qu'il soit réduit à un grand degré de finesse ; cette condition est indispensable. L'*arrastre* est une machine à broyer, extrêmement simple. Elle consiste en un massif cylindrique de maçonnerie qui s'élève de 1 pied à 18 pouces au-dessus du sol de l'atelier et qui a environ 12 pieds de diamètre ; ce massif est entouré de douves frettées dont la longueur excède d'environ 1 pied la hauteur de la maçonnerie, de manière à former une espèce de baquet d'un très grand diamètre et d'une très petite profondeur. Le fond de ce baquet est pavé en pierres dures. Cette partie de l'arrastre se nomme la tasse. Au centre de la tasse s'élève un arbre vertical qui repose et peut tourner sur un dez de fer enchâssé dans le sol de la tasse. La partie supérieure de l'arbre vertical entre dans un trou pratiqué dans une solive dont les deux extrémités reposent sur les gros murs de l'atelier. A deux pieds au-dessus du fond de la tasse l'arbre vertical est traversé par deux pièces de bois qui le croisent à angle droit ; chaque pièce a une longueur égale à celle du diamètre de l'arrastre, les deux pièces forment ainsi quatre bras qui ont pour longueur le rayon de l'arrastre. Chacun de ces bras traîne un gros bloc de pierre qui est fixé par des courroies ; ces pierres sont disposées de telle manière que

chaque point de la surface du fond de la tasse se trouve successivement soumis à leur action. A une certaine hauteur, l'arbre vertical est traversé par une longue pièce de bois aux extrémités de laquelle sont placés les colliers pour l'attelage des mules. Dans les usines importantes, les arrastres sont disposés sur un ou plusieurs rangs; le lieu où se trouvent les machines se nomme galère (*galera*).

Le minerai bocardé est mis dans les arrastres avec de l'eau. Le broyage de 6 à 8 quintaux dure 24 heures. L'ouvrier qui surveille cette opération prend un soin particulier des pierres traînantes; il mouille de temps à autre le minerai afin de le conserver sous un certain degré de fluidité. Le minerai broyé à la consistance d'une boue très liquide, on l'enlève de l'arrastre au moyen de baquets et on le dépose dans un endroit destiné à recevoir le minerai broyé, et disposé de manière à favoriser la dessication. Lorsque les boues métalliques ont acquis une consistance convenable, elles sont livrées au travail du *patio*.

Le *patio* est une cour dont le sol, pavé en dalles, est légèrement incliné, afin de permettre l'écoulement des eaux pluviales.

Lorsque les boues métalliques doivent être pétries par des hommes, on en forme des tas (*montones*) de 15 à 20 quintaux; si ce sont des chevaux qui doivent faire ce travail, on dispose des tourtes (*tortas*) qui renferment depuis 800 jusqu'à 1200 quintaux de minerai. Le minerai, une fois déposé dans le patio, est prêt à recevoir le sel, le magistral et le mercure, qui sont les ingrédiens qui doivent être ajoutés successivement.

La quantité de sel marin employé varie de 1 à 5 pour cent, selon la pureté du sel et la nature du minerai. On saupoudre la surface de la tourte avec le sel, et l'on fait agir les chevaux pendant 6 à 8 heures, afin d'opérer un mélange complet. La tourte, après qu'elle a reçu le sel, est abandonnée pendant plusieurs jours; c'est alors que l'on procède à l'incorporation (*incorporacion*), c'est-à-dire à l'addition du magistral et du mercure. Le choix d'un bon magistral est un point extrêmement important dans l'amalgamation. On prépare ordinairement cette matière, en grillant dans un fourneau de la pyrite de cuivre en poudre très fine; on opère sur un ou deux quintaux; lorsque la pyrite est bien allumée, on ferme toutes les issues, et on laisse refroidir jusqu'au lendemain.

L'analyse d'un bon magistral y a indiqué 0,10 de sulfate de cuivre; on s'assure de la bonne qualité de cette substance en en mouillant une petite quantité placée dans le creux de la main; s'il se développe beaucoup de chaleur, c'est une preuve que le magistral a été bien préparé. Quand on ne peut pas se procurer de la pyrite de cuivre, on grille des pyrites de fer mêlées de cuivre métallique ou d'un minerai quelconque de cuivre. Enfin il est telle localité où l'on est réduit à préparer le magistral avec des pyrites de fer seulement; on obtient dans ce cas un produit de mauvaise qualité et qui doit être employé en dose beaucoup plus forte que le magistral cuivreux. Il est partout admis aujourd'hui qu'on ne peut obtenir un succès complet dans l'amalgamation qu'en employant un magistral suffisamment riche en sulfate de cuivre, et dans certains établissemens où l'on ne pou-

vait se procurer des matières cuivreuses, on a préféré tirer directement d'Europe du sulfate de cuivre cristallisé.

La proportion de magistral qu'on ajoute à la tourte dépend de la nature du minerai; cette proportion varie de $\frac{1}{2}$ livre à 1 livre par quintal de minerai. Lorsque le magistral est ajouté, on fait agir les chevaux, afin de le répartir dans la masse; on procède ensuite à l'incorporation du mercure.

La quantité de mercure destinée à une *tourte* est en rapport avec l'argent que le minerai peut renfermer; on est dans l'usage de prendre six fois autant de mercure qu'il y a d'argent à extraire. Le mercure se divise en trois lots, qu'on introduit à trois différentes époques de l'opération. Après la première incorporation, celle qui suit l'addition du magistral, on fait travailler les chevaux pendant 6 heures, pour diviser autant que possible le mercure et le magistral dans la masse à amalgamer. Le jour suivant, l'amalgameur (*azoguero*) examine le minerai, en en lavant une petite quantité dans une augette, afin de reconnaître l'aspect du mercure. C'est par cet examen (*tentadura*) que l'ouvrier juge si l'on a mis trop ou trop peu de magistral, en un mot, si l'opération marche bien. Si la surface du mercure est légèrement grise et comme matte, si ce métal peut se réunir aisément en un seul globule, on est sûr que l'incorporation a été bien faite, et que l'amalgamation marche bien. Si, au contraire, le mercure est trop divisé, d'une couleur gris foncé, salissant l'eau sous laquelle on le frotte, c'est une preuve qu'il y a trop de magistral, ou, comme disent les *azogueros*, que la tourte a trop *chaud;* il faut alors ajouter de la chaux vive pour la refroidir. S'il arri-

vait que le mercure eût conservé son brillant et sa fluidité, ce serait un signe que le minerai n'aurait pas reçu assez de magistral, la tourte serait *froide*, et il faudrait, pour la réchauffer, ajouter du magistral. Les expressions *froid* et *chaud* (*frio y caliente*) qu'employent si souvent les amalgameurs américains doivent être prises entièrement au figuré, car la température du minerai soumis à l'amalgamation reste la même, soit qu'on y ajoute du magistral ou de la chaux.

Le mercure de cette première incorporation est changé en 10, 15 ou 20 jours au plus tard, en *limadura*; on donne ce nom à un amalgame presque solide, brillant et tellement divisé qu'on pourrait le prendre pour de la limaille d'argent. C'est alors qu'on incorpore le deuxième tiers du mercure; à cette seconde incorporation on n'ajoute pas toujours du magistral, cela dépend de l'état de la tourte. On fait suivre cette seconde addition de mercure d'une trituration, et la masse est laissée en repos pendant plusieurs jours, après lesquels on fait triturer de nouveau. Lorsque la saison est favorable, c'est-à-dire lorsque la température de l'air se soutient au-dessus de 20° centigr, il suffit de huit jours, et de deux ou trois triturations pour que le nouveau mercure soit changé en amalgame presque solide; on ajoute alors le reste du mercure. C'est toujours par la consistance de l'amalgame presque solide (*limadura*), que l'ouvrier sait quand il est nécessaire de faire une nouvelle incorporation.

Les amalgameurs se croient capables de reconnaître, à l'aide de différens caractères extérieurs, l'époque à laquelle l'amalgamation est achevée; mais le meilleur moyen de s'en assurer est de laver une certaine quantité

de minerai et d'essayer les résidus par le feu. Lorsque l'on juge l'amalgamation terminée, ce qui quelquefois n'a lieu qu'après deux et même trois mois, on ajoute une nouvelle dose de mercure, deux parties pour une de l'argent contenu dans la tourte, et l'on fait travailler les chevaux pendant deux heures; cette dernière addition de mercure se nomme le bain (*el baño*); elle a pour objet de recueillir l'amalgame qui serait trop divisé dans la masse, et de faciliter ainsi le lavage. Après avoir reçu le bain le minerai amalgamé est porté au lavoir (*lavadero*).

Le lavage des boues métalliques s'exécute dans de grandes cuves, dans l'intérieur desquelles tourne un axe vertical garni de palettes. A quelques pouces au-dessus du fond des cuves, on a pratiqué deux trous fermés par des broches. L'un de ces trous a trois pouces de diamètre, l'autre a un diamètre de $\frac{3}{4}$ de pouce. Au commencement du lavage, les moulinets des cuves se meuvent avec une assez grande vitesse, de manière à agiter fortement les boues métalliques; on ralentit bientôt cette vitesse, et l'on prend par la petite ouverture les boues qui sont en suspension dans l'eau, pour examiner si elles contiennent encore du mercure; si elles n'en contiennent plus, on ouvre le gros bondon pour les faire écouler aussi promptement que possible. Le mercure chargé d'argent est recuilli, filtré à travers des sacs de coutil, et l'amalgame solide est porté aux usines de distillation.

Ce procédé, tel que je viens de le décrire, est désigné sous le nom de *amalgamacion por patio y crudo*. Vers 1561, Hernandez de Velasco l'introduisit au Pérou. Environ à la même époque, Carlos Corso de Seca décou-

vrit le traitement par le fer (*beneficio de hierro*), dans lequel il recommande l'emploi du fer métallique pour diminuer la consommation de mercure. En 1590, Alonzo Barba, qui était alors curé de la ville de la Plata, fit connaître sa méthode d'amalgamation à chaud. Barba était né en Espagne. Les occupations de son ministère ne l'empêchèrent pas de se livrer avec succès à l'étude de la métallurgie; il possédait la chimie de son temps, et l'on reconnaît dans ses écrits un manipulateur habile doué d'un excellent esprit d'observation. Barba croyait à la transformation des métaux, et ce fut en cherchant à *fixer* le mercure qu'il découvrit son procédé.

Enfin, vers 1784, de Born fit des essais pour établir en Europe l'art de l'amalgamation; la méthode qu'il adopta définitivement est, comme on sait, entièrement différente du procédé suivi en Amérique. En Europe, le minerai, qui doit toujours renfermer de la pyrite, est grillé avec du sel; on suppose que l'acide du sel est mis en liberté par l'action de l'acide sulfurique qui se développe pendant le grillage des pyrites de fer, et que l'argent des minerais est transformé en chlorure au moyen de l'acide hydrochlorique. Le minerai grillé est mis ensuite en contact avec du fer pour réduire le chlorure et du mercure pour amalgamer l'argent. A peine cette théorie eut-elle pris naissance, qu'on s'empressa de l'appliquer à l'amalgamation de Medina; on considéra le magistral comme un mélange de sulfates acides de cuivre et de fer; l'on admit que l'excès d'acide de ces sels dégageait l'acide hydrochlorique du sel marin, que le sulfure d'argent se trouvait changé en chlorure par cet acide, et que le chlorure d'argent était revivifié par le

mercure. Cette explication est vicieuse : d'abord parce que le magistral n'est nullement un sulfate acide, et ensuite parce que le chlorure d'argent n'est réduit par le mercure que sous certaines circonstances. Sonneschmidt, qui pendant douze ans s'occupa de l'amalgamation du Mexique, chercha à se rendre raison des phénomènes qu'elle présente; il fit même dans ce but un grand nombre d'expériences, et constata plusieurs faits importans; il reconnut que le sulfate de cuivre devait être regardé comme le principe actif du magistral; il admit aussi, sans cependant le prouver par l'expérience, que le sulfate de cuivre et le chlorure de sodium se décomposaient réciproquement, et que le bi-chlorure de cuivre qui résultait de cette décomposition était absolument indispensable dans le procédé de l'amalgamation. Il mit hors de doute ce fait important, en prouvant qu'au moyen d'une dissolution contenant du sel marin et du sulfate de cuivre, on pouvait transformer en chlorure le sulfure d'argent de toutes les espèces de minerais qui en contiennent.

Sonneschmidt découvrit encore une action chimique extrêmement curieuse, et c'est que l'acide hydrochlorique liquide qui, comme on sait, n'attaque nullement l'argent ni le mercure, change instantanément ces métaux en chlorures, lorsqu'on introduit dans l'acide du sulfate de cuivre; il expliquait cette action en supposant que l'acide muriatique était oxidulé aux dépens de l'oxigène renfermé dans le sulfate du cuivre, passant ainsi à un état intermédiaire d'oxidation entre l'acide muriatique et l'acide muriatique oxigéné. Cette explication est loin d'être satisfaisante, mais le fait observé n'en est pas

moins remarquable, et l'on doit le considérer comme le pas le plus important qui ait été fait vers la théorie de l'amalgamation. En répétant cette expérience, j'ai vu que le bi-chlorure de cuivre en réagissant sur l'argent et sur le mercure, passait lui-même à l'état de chlorure.

Sonneschmidt ne sut pas discuter ses résultats, et tout en multipliant ses expériences, il semble perdre de vue le but vers lequel elles sont dirigées. On croit cependant remarquer qu'il attribue la transformation de l'argent des minerais en chlorure, à l'action de l'acide *muriatique oxidulé*, ou, en rendant son idée en langage moderne, à l'action du bi-chlorure de cuivre. Sonneschmidt, qui n'ignorait pas que le chlorure d'argent humide n'est pas revivifié par le mercure, chercha sous quelle condition la revivification pouvait avoir lieu; il trouva que la présence de l'acide hydrochlorique ou celle du sel marin était nécessaire. Dans le cours de ses nombreuses expériences, Sonneschmidt fut conduit à étudier l'action de l'acide hydrochlorique liquide sur les minerais d'argent; il démontra qu'en les traitant simultanément par l'acide hydrochlorique liquide et le mercure, on pouvait, à la température ordinaire et en quelques jours seulement, opérer une amalgamation complète. Sonneschmidt ne rapporte ses résultats que comme purement curieux; il pensait alors que le haut prix de l'acide hydrochlorique était un obstacle à l'application; aujourd'hui la question est changée de face, les fabriques de soudes artificielles produisent cet acide en telle abondance qu'il n'a presque aucune valeur, et il serait vraiment à désirer, dans l'intérêt de l'industrie française, qu'on pût trouver pour ce produit chimique

un vaste débouché ; tels seraient les marchés de l'Amérique si l'on réussissait à utiliser l'acide hydrochlorique dans l'art de l'amalgamation. Cette considération m'a engagé à répéter les essais de Sonneschmidt, en opérant toutefois sur une beaucoup plus grande échelle.

Du minerai d'argent des mines de Santa Ana, fut, après avoir été bien broyé, transformé en bouillie épaisse à l'aide de l'acide hydrochlorique ; le mercure fut immédiatement ajouté ; on fit subir au mélange quelques triturations. Pendant les dix jours que dura l'opération, la température de l'atmosphère se soutint entre 19° et 24° centigr. L'amalgamation réussit très bien, presque tout l'argent fut retiré ; mais le mercure fut presque entièment détruit ; l'amalgame, même après le *bain*, était d'une sécheresse remarquable, et pendant le lavage des boues métalliques, on put recueillir une grande quantité de chlorure de mercure. Ainsi, sous l'influence de l'acide, le mercure très divisé s'était presque complètement oxidé par le contact de l'air. Pour prévenir l'énorme perte en mercure qu'on éprouva dans cet essai, il fallait soustraire le mercure à l'influence de l'acide ; on aurait dû, par exemple, faire agir l'acide hydrochlorique liquide isolément sur le minerai, et une fois l'argent *chlorifié*, il eût fallu détruire l'excès d'acide par une addition de carbonate de chaux, de manière à laisser seulement une légère acidité dans les boues métalliques, et alors incorporer le mercure. On s'occupe maintenant en Amérique de faire agir sur des minerais d'argent l'acide hydrochlorique avec les précautions que je viens d'indiquer ; lorsque les résultats me seront connus, je m'empresserai de les soumettre à l'Académie.

Les dernières recherches qui ont été faites sur la théorie de l'amalgamation américaine sont dues à M. Karsten. Il s'attacha particulièrement à étudier l'action des différens métaux sur les bi-chlorures (chlorides) ; il reconnut, ce qui au reste avait été vu bien avant lui par Sonneschmidt, que l'argent et le mercure passent à l'état de chlorure lorsqu'ils sont soumis à l'action du bi-chlorure de cuivre; mais il étendit ses recherches beaucoup plus loin que ne l'avait fait Sonneschmidt, et obtint des résultats intéressans pour la science. M. Karsten constata que les bi-chlorures de cuivre et de fer, n'exercent absolument aucune action sur le sulfure d'argent quand on opère à la température de l'atmosphère, et que même, à l'aide d'une ébullition long-temps prolongée, l'action n'avait lieu que très lentement. Néanmoins il admet que l'addition du magistral dans l'amalgamation a pour objet de former des bi-chlorures de cuivre et de fer dont l'action, selon lui, commence à s'exercer sur le sulfure d'argent à la température ordinaire. Je n'ai qu'une seule observation à faire, et c'est que la température des tourtes d'amalgamation ne diffère pas sensiblement de la température de l'air ambiant.

Sonneschmidt fit voir que le mercure revivifiait l'argent de son chlorure quand il y avait présence d'une solution de chlorure de sodium. M. Karsten explique très ingénieusement l'effet utile du sel, en rappelant que le chlorure d'argent est très sensiblement soluble dans une dissolution concentrée de chlorure de sodium, et en prouvant ensuite que le chlorure d'argent une fois dissous est aisément revivifié par le mercure.

Tels sont les travaux qui à ma connaissance ont été entrepris dans le but d'établir une théorie chimique de l'amalgamation. Je rapporterai maintenant quelques expériences que j'ai faites sur le même sujet dans le cours de l'année 1829, époque à laquelle j'étais chargé de l'inspection générale des mines d'or et d'argent les plus importantes de la Colombie.

Le premier point que j'ai cru devoir éclaircir a été de constater si réellement le sulfate de cuivre et le chlorure de sodium se décomposaient réciproquement. J'ai broyé ensemble un mélange de ces deux sels. Le mélange broyé acquit une teinte vert-pomme très intense et attira l'humidité de l'air au point de tomber promptement en déliquescence. Au bout de plusieurs jours, le mélange fut desséché au soleil et le résidu mis à digérer dans de l'alcool ; ce liquide se chargea aussitôt d'un sel de cuivre qui lui communiqua une couleur verte extrêmement foncée. Ce sel de cuivre ne pouvait être que du bi-chlorure, puisque le sulfate de cuivre n'est pas sensiblement soluble dans l'alcool ; on s'assura d'ailleurs que c'était bien du bi-chlorure de cuivre que l'alcool avait pris. Une fois établi que le sel marin, en réagissant sur le magistral (sulfate de cuivre), formait du bi-chlorure de cuivre ; sachant, d'un autre côté, que ce bi-chlorure jouissait de la faculté de changer l'argent métallique en chlorure, on devait présumer que dans l'amalgamation de patio le bi-chlorure de cuivre changeait le sulfure d'argent des minerais en chlorure, et que le résultat était un mélange de chlorure d'argent et de sulfure de cuivre. Cependant il n'en est pas tout-à-fait ainsi, l'action du bi-chlorure de cuivre sur le sulfure d'argent est tout-à-fait nulle,

même quand on laisse, comme je l'ai fait, le sulfure en digestion dans le bi-chlorure pendant des mois entiers; mais si l'on ajoute du sel marin dans la dissolution de bi-chlorure de cuivre, la réaction commence aussitôt, et en quelques jours, le dépôt, qui primitivement était seulement du sulfure d'argent, se compose alors de chlorure d'argent et de sulfure de cuivre.

Il s'agissait donc de rechercher quelle était la cause de l'action prédisposante du sel marin, et pour y parvenir, il fallait non-seulement connaître d'une manière générale la nature du produit de la réaction du bi-chlorure de cuivre sur le sulfure d'argent, mais encore doser les différens composés qu'il pouvait renfermer.

100 grammes de sulfure d'argent artificiel très divisé ont été mis en digestion dans une solution concentrée de bi-chlorure de cuivre et de sel marin (le sel marin était en grand excès). Le tout fut introduit dans un flacon bouchant à l'émeri, et d'une capacité telle qu'il ne restait qu'une très petite quantité d'air atmosphérique. La liqueur, qui d'abord était d'un vert très foncé, prit en quelques heures une teinte beaucoup plus claire. Après quelques jours, elle était presque décolorée. Le sulfure d'argent avait augmenté sensiblement de volume; il avait pris une teinte décidément bleuâtre. Le dépôt bien lavé et séché pesa 146 grammes. Pendant la durée de l'expérience la température de l'atmosphère s'est soutenue au-dessus de 20° centigr. Le sulfure d'argent soumis à l'expérience contenait :

Argent.......	87
Soufre.......	13

L'excédant 46 provenait nécessairement du chlore

combiné à l'argent et du cuivre qui s'était uni au soufre. L'argent, pour passer à l'état de chlorure, a dû prendre $28^{g},4$ de chlore ; mais comme l'augmentation de poids a été de 46g., la différence $17^{g},6$ exprime le poids du cuivre qui a dû s'unir au soufre du sulfure d'argent. Cette proportion de cuivre, en supposant même qu'elle dût constituer un bi-sulfure, est beaucoup trop faible pour saturer les 13 g. de soufre, et il doit rester au moins $4^{g},1$ et au plus 6 ,9 de soufre en excès dans le produit de la réaction. Ce soufre en excès n'est sans doute pas à l'état libre ; il est très probable qu'il se trouve combiné au sulfure de cuivre, formant un composé, sinon identique, au moins analogue au produit qui résulte de l'action d'un sulfure de potassium sur un sel de cuivre.

Une fois prouvé qu'il se trouvait du soufre en excès dans le produit solide de la réaction du bi-chlorure de cuivre mélangé de chlorure de sodium, sur le sulfure d'argent, il fallait admettre que la liqueur au sein de laquelle cette réaction s'était opérée, contenait du cuivre en excès ou, en d'autres termes, qu'elle devait tenir en dissolution du chlorure de cuivre ; mais comme jusqu'à présent l'acide hydrochlorique concentré est le seul dissolvant connu du chlorure de cuivre, il fallait démontrer directement la présence du chlorure de cuivre dans la dissolution de sel marin.

Dans un flacon bouchant à l'émeri, qui contenait une forte dissolution de bi-chlorure de cuivre et de sel marin, on a introduit de la limaille d'argent. En moins de douze heures, la liqueur était presque décolorée, et il s'était formé beaucoup de chlorure d'argent. Au bout de cinq jours, la décoloration était complète, il n'exis-

tait plus de bi-chlorure de cuivre dans le liquide. La dissolution incolore était moins fluide que l'eau pure; sa saveur était cuivreuse et excessivement désagréable; l'hydro-ferro-cyanate de potasse y faisait naître un précipité blanc très abondant; les alcalis caustiques en séparaient du protoxide de cuivre; enfin cette dissolution exposée à l'air se troublait promptement et laissait déposer un dépôt de chlorure d'oxide de cuivre.

Cette expérience établit donc de la manière la plus positive que le chlorure de cuivre peut se dissoudre en forte proportion dans une solution concentrée de chlorure de sodium, formant ainsi très probablement un de ces chlorures doubles dont le nombre s'accroît tous les jours.

On conçoit maintenant comment le sel marin, par la tendance qu'il possède à dissoudre le chlorure de cuivre, peut déterminer le bi-chlorure de cuivre à abandonner une partie de son chlore au sulfure d'argent; mais si les choses se passaient seulement ainsi, le produit solide de la réaction du bi-chlorure de cuivre mélangé de sel ne devrait renfermer que du chlorure d'argent mêlé de soufre; or, nous avons vu que ce produit contient du cuivre uni à une partie du soufre du sulfure d'argent; il faut par conséquent que le chlorure de cuivre, une fois dissous dans la solution de sel marin, réagisse à son tour sur le sulfure d'argent; j'ai fait, pour m'assurer de cette réaction, l'expérience suivante :

100 grammes de sulfure d'argent ont été mis dans un flacon bien bouché, avec une dissolution de chlorure de cuivre dans le sel marin; après huit jours de digestion, le dépôt lavé et séché a pesé 153 grammes. L'argent du sulfure, pour devenir chlorure, a dû prendre 28g,4 de

chlore ; l'augmentation de poids ayant été de 62 g., il reste 24g,6 pour le poids du cuivre venant du chlorure de cuivre, et destiné à se combiner au 13 g. du soufre du sulfure d'argent. Ces 13 g. de soufre exigeraient, pour former le sulfure de cuivre *CuS*, 25,5 de cuivre, nombre assez approché de 24,6 trouvé directement.

Au moyen des résultats contenus dans ce Mémoire, nous essayerons maintenant d'expliquer les phénomènes qui se passent dans l'amalgamation des minerais d'argent.

En ajoutant, comme on le fait, du magistral et du mercure au minerai renfermant déjà du sel marin, il se forme instantanément du bi-chlorure de cuivre; ce bi-chlorure n'a qu'une existence, pour ainsi dire, éphémère; le mercure d'un côté, et le sulfure d'argent de l'autre s'emparent d'une partie de son chlore et le font passer à l'état de chlorure ; ce chlorure se dissout aussitôt qu'il est formé dans l'eau saturée de sel marin dont le minerai est imbibé ; ainsi dissous, le chlorure de cuivre pénètre dans toute la masse et réagit sur le sulfure d'argent qu'il transforme en chlorure d'argent, en se changeant lui-même en sulfure de cuivre. Il y a des établissemens où l'on n'ajoute le mercure que long-temps après l'addition du magistral; cette méthode doit être avantageuse, car, dans ce cas, le bi-chlorure de cuivre est déjà passé en grande partie à l'état de chlorure quand le mercure est introduit, de sorte que le mercure n'est pas exposé à l'action destructive du bi-chlorure de cuivre.

Le chlorure d'argent, lorsqu'il est formé, se dissout dans la dissolution de sel marin, il est réduit alors par le mercure et s'amalgame. Il doit se former du chlorure

de mercure, on en trouve en effet dans les résidus d'amalgamation.

Si la proportion de magistral a été trop forte lors de l'incorporation, il doit se produire beaucoup de bi-chlorure de cuivre dont l'excès est toujours à craindre, puisqu'il tend à changer en chlorure le mercure et l'argent; dans ce cas, il faut décomposer ce bi-chlorure à l'aide d'un alcali, et c'est ce que font les amalgameurs en ajoutant de la chaux pour *refroidir* la tourte. Enfin, tout l'art d'amalgamer se réduit à entretenir dans la masse, la juste proportion, ou plutôt la plus petite proportion possible de bi-chlorure de cuivre; aussi, quand une amalgamation marche bien, on trouve dans les boues métalliques une trace à peine sensible de ce bi-chlorure. La théorie semble indiquer un moyen qui simplifierait considérablement l'amalgamation et qui diminuerait la consommation du mercure. Ce moyen consisterait à transformer d'abord tout l'argent des minerais en chlorure, en faisant agir le sel marin et le magistral en grand excès de manière à accélérer l'opération; la transformation opérée, on ajouterait de la chaux vive pour enlever le magistral, et l'on introduirait dans la tourte du fer d'abord et ensuite du mercure; on éviterait ainsi de mettre le mercure en présence du bi-chlorure de cuivre, et la révivification du chlorure d'argent aurait lieu aux dépens du fer.

Malgré les causes de tout genre qui tendent, dans l'amalgamation, à détruire le mercure, les pertes de ce métal ne sont pas aussi considérables qu'on pourrait s'y attendre. On admet généralement que, pour obtenir 1 partie d'argent, on consomme 13 parties de mercure.

Si tout l'argent extrait dans une opération eût existé à l'état de chlorure avant de s'être amalgamé avec le mercure, il est clair qu'il faudrait dépenser 18,7 de ce métal, au lieu de 13, pour obtenir 1 d'argent. Ce nombre 13 est dans mon opinion beaucoup trop faible. Il y a aussi quelques causes qui diminuent la consommation du mercure. La plus influente est la présence de l'argent natif qui, dans certains minerais d'Amérique, se trouve dans une très forte proportion; la plus grande partie de cet argent natif doit s'amalgamer directement sans devenir chlorure; ensuite le sulfure d'argent peut même, ainsi que MM. de Humboldt et Gay-Lussac l'ont constaté, céder une certaine partie de son argent au mercure. Une partie du mercure se perd aussi en s'oxidant, lorsqu'il est très divisé; la présence du sel marin favorise singulièrement cette oxidation. Au moyen du fer, on peut prévenir en partie cette perte. Aussi M. Rivero a-t-il proposé de *daller* les patios en fonte et d'introduire dans la masse à amalgamer des cubes de fer. Au reste, ces moyens électro-chimiques qu'on peut employer pour éviter l'oxidation du mercure, rentrent, comme on voit, dans ceux imaginés par sir Humphry Davy, pour préserver le cuivre employé au doublage des vaisseaux, de l'action corrosive de l'eau de la mer. C'est ainsi qu'une suite d'expériences entreprises par un illustre chimiste anglais dans l'intérêt de la marine britannique, recevra peut-être une application directe dans un art qui s'exerce au milieu des Cordilières du Nouveau-Monde.

Sur *le Bleu de Prusse et le Cyanoferrure de plomb ;*

Par J. J. Berzélius.

Dans les *Annales de Chimie et de Physique*, t. xlvi, p. 73, Gay-Lussac a fait connaître diverses recherches sur le bleu de Prusse et quelques autres cyanures doubles, et entre autres résultats, il a été conduit à celui-ci :

1° Que le bleu de Prusse, même lorsqu'il est parfaitement pur, contient du cyanure de potassium ; que l'eau surtout, à l'aide de la chaleur, le décompose complètement. Elle donne son oxigène au fer et son hydrogène au cyanogène.

Gay-Lussac a avancé que l'eau avec laquelle on lave le bleu de Prusse est jaune au sortir du filtre, et donne du bleu de Prusse lorsqu'on y mêle du chlorure de fer. Puis il ajoute : « *Il est à remarquer que les eaux de lavage doivent être alcalines, puisqu'elles décomposent le bleu de Prusse, et le ramènent à l'état de peroxide de fer.* »

2° Les cyanoferrures d'argent, de cuivre, de plomb, contiennent du cyanure de potassium ; le dernier en contient le moins. Si on le brûle, une partie de la potasse reste avec l'oxide de plomb sous forme d'une combinaison insoluble dans l'eau : « *Il en est resté une portion combinée à l'oxide de plomb.* » La présence du cyanure de potassium dans le sel de plomb empêche

conséquemment d'obtenir pur l'acide hydrocyanique ferruré, lorsque, d'après Berzélius, on décompose le cyanoferrure de plomb par l'hydrogène sulfuré.

Ces assertions ont d'autant plus éveillé mon attention, que, dans mon travail sur la composition du cyanure double de fer, j'avais pris pour base de mes recherches l'analyse du cyanoferrure de plomb; et qu'ainsi, dans le cas où ce sel aurait contenu à mon insu une portion de cyanure de potassium, j'aurais dû trouver des quantités de fer et d'oxide de plomb toutes différentes, et je me serais vu dans la nécessité de faire comme plusieurs autres chimistes qui, avant moi, avaient tenté de faire ces analyses, c'est-à-dire de les laisser de côté, en disant, pour toute explication, qu'elles étaient impraticables.

La même chose aurait eu lieu pour l'analyse du bleu de Prusse, dans le cas où l'échantillon qui m'a servi aurait contenu une quantité notable de cyanoferrure de potassium, sel dont la présence dans le bleu de Prusse était d'ailleurs connue depuis long-temps. Le procédé dont je me suis servi pour savoir si un précipité était complètement lavé, devait prévenir d'ailleurs toute faute attribuable à un lavage imparfait : il consistait à évaporer sur une feuille d'argent poli, d'or, ou de platine, une goutte de la liqueur filtrée, et de ne cesser de laver que lorsqu'il n'y restait plus de résidu visible.

Les motifs précédens m'engagèrent donc à répéter quelques-unes des recherches de Gay-Lussac sur cet objet; et, si d'un côté l'opiniâtreté avec laquelle le bleu de Prusse retient du cyanoferrure de potassium qu'il a observée s'est trouvée constatée par les miennes, j'ai

trouvé d'une autre part un résultat tout différent du sien.

Lorsque Gay-Lussac dit que le bleu de Prusse, même le plus pur, contient du cyanure de potassium, on ne doit pas entendre pour cela que ce sel soit un principe essentiel à cette combinaison, ou bien qu'il ne puisse exister de bleu de Prusse exempt de cyanure de potassium; car on obtient aussi le bleu de Prusse en précipitant un sel d'oxide de fer par de l'acide hydrocyanoferrique, ou bien par un autre cyanure double soluble, tel que celui d'ammonium, de sodium, de calcium, etc. La question se réduit donc à savoir si le bleu de Prusse, lorsqu'on le précipite au moyen du cyanoferrure de potassium, peut être obtenu exempt de cyanure de potassium. Pour m'en assurer, j'ai fait les essais suivans :

J'ai mêlé une dissolution aqueuse de chloride de fer avec une dissolution étendue de cyanoferrure de potassium, et lorsque j'eus décomposé la moitié à peu près du sel de fer, je fis digérer le mélange pendant une heure à une douce chaleur, puis je filtrai et lavai. D'abord il passa un liquide jaune qui contenait du chloride de fer en dissolution, ensuite l'eau de lavage devint presque incolore, puis elle se colora de nouveau en jaune, et passa long-temps avec cette couleur. Elle n'était ni acide, ni alcaline, et avec le chloride de fer qui avait passé en premier lieu, elle ne donnait point de précipité de bleu de Prusse; mais en l'évaporant à siccité et calcinant le résidu, il resta de l'oxide de fer et du carbonate de potasse. On continua le lavage jusqu'à ce que l'eau passât incolore et n'eût plus de réaction sur les sels d'oxidule de fer et d'argent, et ensuite on dessécha le bleu de Prusse. Il avait conservé sa couleur sans altéra-

tion, et après sa dessication avait la teinte rouge de cuivre que possède l'indigo, et en général tout bleu de Prusse qui est pur.

On l'a brûlé pour le changer en oxide de fer, et cet oxide a été soumis à l'ébullition avec environ trois fois son volume d'eau. L'eau où il avait bouilli ne ramenait pas au bleu le papier de tournesol rougi par l'acide acétique; mais lorsqu'on eut filtré et desséché, il resta une tache qui, en y appliquant un papier humide de tournesol, y laissa une marque de réaction alcaline. Sans contredit ces traces d'alcali provenaient de ce que le lavage avait été arrêté un peu trop tôt.

On reprit l'expérience en décomposant une dissolution de chloride de fer avec du cyanoferrure de potassium jusqu'à ce que la liqueur ne contînt plus ni l'un ni l'autre de ces sels. En lavant le précipité comme auparavant, les eaux-mères passèrent d'abord sans couleur, ensuite les eaux de lavage étaient colorées en jaune. Ce précipité fut plus facile à laver que le précédent, à cause de sa constitution mécanique; cependant, bien que l'eau passât plus facilement, elle laissa par l'évaporation un résidu plus considérable. Le bleu de Prusse lavé avait conservé sa couleur primitive. On le brûla pour le changer en oxide de fer, on dissout cet oxide dans l'acide hydrochlorique, satura avec de l'ammoniaque, filtra, évapora à siccité, puis volatilisa tout le sel ammoniac à une douce chaleur. Il resta des traces d'un sel qui ne précipitait pas le chloride de platine, et qui, d'après un examen plus exact, était du chlorure de magnésium.

Il résulte donc de ces recherches qu'un excès de sel de fer n'empêche pas la précipitation du cyanure de potassium avec le bleu de Prusse, mais que, par un lavage suffisamment prolongé, on peut en diminuer continuellement la quantité, et finir par l'enlever entièrement sans que le bleu de Prusse qui reste se change en oxide de fer.

Pour connaître le genre de décomposition que pourrait éprouver le bleu de Prusse par un lavage plus longtemps prolongé, je pris une portion de bleu de Prusse qui, après la fin de l'expérience, pesait un gramme ; je le lavai pendant trois semaines sur un filtre, au moyen de ma bouteille à laver, dont j'ai donné la description ; de cette manière la surface de l'eau dans le filtre couvrait toujours le bord supérieur du précipité. Pendant cet espace de temps, il coula à peu près quarante livres d'eau à travers le filtre ; vers la fin, elle était tout-à-fait incolore. Le bleu de Prusse avait alors une nuance de violet faible, mais très belle, de même que le bleu que l'on prépare en ajoutant un peu de chlorite de chaux neutre ; mais après la dessication, on n'aurait pu lui trouver de différence avec le bleu de Prusse ordinaire. On remarqua, au contraire, vers le milieu de la troisième semaine, une particularité qui semblait indiquer que le précipité dans sa partie inférieure, où le filtre n'était plus collé à l'entonnoir mais se trouvait en contact avec l'air, que le précipité, dis-je, s'était changé en oxide de fer de bas en haut. Lorsqu'on l'eut enlevé, il se trouva que la couleur ne provenait pas de l'oxide de fer, mais d'une matière brune qui avait été retenue dans la partie du filtre où le papier est double, et que ce n'était certaine-

ment autre chose que la matière brune en laquelle se change le cyanogène ; ce qui prouve que là où le bleu de Prusse se trouve en contact immédiat avec l'eau et l'air, il y a décomposition aux frais de ce dernier, tandis que l'eau n'agit que comme véhicule.

Gay-Lussac a trouvé que le bleu de Prusse est encore plus facilement décomposé par l'eau chaude.

L'ayant arrosé d'eau bouillante sur le filtre, il en passa si peu, tant que tout ne fut pas refroidi, qu'il me sembla que cette méthode ne donnerait aucun résultat. Je fis donc un mélange de 1 partie de bleu de Prusse récemment précipité et de 10000 parties d'eau, et je le fis digérer pendant trois semaines à une température de 40 à 80° c., en ayant soin de changer l'eau plusieurs fois. Le bleu employé était encore bleu, mais dans la dernière semaine il paraissait avoir une teinte verdâtre, lorsqu'on le délayait dans l'eau qui cependant ne prenait point de couleur.

Ces expériences me semblent prouver que l'eau par elle-même, chaude ou froide, ne décompose pas le bleu de Prusse, mais que, par l'accès de l'air, les élémens du cyanure de fer à l'état humide s'altèrent peu à peu, savoir, le fer en s'oxidant et le cyanogène en se décomposant pour former d'autres combinaisons ; cette décomposition n'a lieu toutefois qu'avec le temps.

J'ai dit que la liqueur jaune qui se forme dans le lavage du bleu de Prusse ne donne point de précipité de ce sel lorsqu'on y ajoute un sel d'oxide de fer, mais que, au contraire, elle devient bleue aussitôt qu'on y verse un sel d'oxidule de fer. Elle contient donc le cyanoferrure de potassium rouge de Gmélin $(3K\underline{Cy} + Fe\underline{Cy}^3)$,

lequel reste aussi, lorsqu'on évapore l'eau de lavage, dans un certain état d'altération, il est vrai, parce que la liqueur est si étendue et que l'évaporation a été si longtemps prolongée. De plus, il est clair que l'action du lavage consiste en ce qu'ayant lieu au contact de l'air atmosphérique, une partie du fer s'oxide et forme du cyanide qui se combine au cyanure de potassium, puis est dissous par l'eau et emporté à mesure qu'il se forme. Puisque cela a lieu aux dépens de l'air, on voit pourquoi le lavage se fait si lentement.

On sait que Proust a le premier remarqué que le bleu de Prusse contient du prussiate de potasse ou du cyanoferrure de potassium; mais il ne dit pas pourquoi et d'après quelles lois il en contient. On en trouve une explication dans la découverte faite par le docteur Mosander, qui nous apprend que plusieurs cyanures doubles de fer ont une tendance à former entre eux des combinaisons chimiques qui constituent de véritables sels triples. Mosander a trouvé qu'en mêlant du cyanoferrure de potassium avec une dissolution d'un sel de baryte, de chaux ou de magnésie, il se produit, si la liqueur n'est pas trop étendue, un précipité qui contient du cyanoferrure de potassium combiné à du cyanoferrure de barium, de calcium ou de magnésium, et qui est moins soluble dans l'eau qu'aucun de ces divers cyanures doubles en particulier. Le précipité se compose d'un atome de cyanure de fer, d'un atome de cyanure de potassium et d'un atome de cyanure de barium, de calcium ou de magnésium; et pour cette raison on peut considérer le produit comme du cyanoferrure de potassium dans lequel l'un des atomes du cyanure de potassium est rem-

placé par un atome d'un autre cyanure. De ces sels divers, il n'y a que celui de baryte qui soit hydraté : il contient trois atomes d'eau.

Il est clair que si on peut d'un côté représenter ces combinaisons par la formule :

$$FeC\underline{y}+KC\underline{y}+BaC\underline{y},$$

on peut aussi les mettre sous la forme :

$$(2KC\underline{y}+FeC\underline{y})+(2BaC\underline{y}+FeC\underline{y}),$$

en se les représentant comme formées d'un atome de chacun des cyanures doubles.

D'après cela, il était probable que le bleu de Prusse avait aussi une tendance semblable à se combiner au cyanoferrure de potassium.

Pour savoir à quoi s'en tenir à ce sujet, j'ai précipité une dissolution de cyanoferrure de potassium, en y versant goutte à goutte du chlorure de fer étendu d'eau, en laissant toutefois beaucoup de cyanoferrure dans la dissolution. Le précipité fut jeté sur un filtre. Tant qu'il y eut encore de l'eau-mère, l'eau de lavage passa colorée en jaune, puis verte, et enfin d'un beau bleu foncé. Après avoir laissé passer une quantité assez notable de la dissolution bleue, on reçut à part le liquide qui continua à filtrer, et on l'évapora jusqu'à siccité à une douce chaleur. Il resta une masse bleue foncée, semblable à un produit d'extrait, qui finit par se fendre et se détacher du verre. Elle était soluble dans l'eau sans résidu, du moins autant que les moyens ordinaires permettaient de le reconnaître.

J'avais ainsi obtenu du bleu de Prusse soluble qui,

d'après les expériences de M. Robiquet, se compose de cyanure de potassium et de bleu de Prusse ordinaire. C'est ce que les faits qui suivent ont confirmé.

On a brûlé une partie de la masse desséchée jusqu'à oxidation complète de tous ses élémens, on en a séparé le résidu en faisant bouillir avec de l'eau, puis saturé la liqueur avec de l'acide hydrochlorique, évaporé à siccité, et calciné jusqu'au rouge naissant. Cette dernière opération donna une couleur foncée à la matière. On fit dissoudre de nouveau le sel dans l'eau; il resta une petite quantité (ordinairement les 5 centièmes du poids du sel), d'un mélange de magnésie et d'oxide de fer; la dissolution de sel ayant été évaporée à siccité, on priva le sel de son eau de décrépitation, et on en prit le poids. Sur 100 parties d'oxide de fer on a obtenu 54,44 parties de chlorure de potassium; ces quantités correspondent à 2 atomes de potassium sur 7 de fer.

Comme un atome de bleu de Prusse contient 7 atomes de fer, on pourrait soupçonner que le sel se compose réellement de 2 atomes de cyanure de potassium et d'un atome de bleu de Prusse; mais, dans ce cas, dans la formation du sel il se serait séparé un atome de cyanure de fer, ce qui n'est pas du tout vraisemblable. Il est plus probable que sa composition est celle-ci :

$$(2K\underline{Cy} + Fe\underline{Cy}) + (3Fe\underline{Cy} + 2\underline{Fe}\underline{Cy}).$$

On admettrait ainsi que 2 atomes de potassium sont combinés à 8 atomes de fer, et que la liqueur contient encore un excès de cyanoferrure de potassium. Dans ce cas, l'expérience aurait dû donner pour 100 d'oxide de fer, 47,66 de chlorure de potassium.

Une partie de la dissolution bleue qui passa plus tard encore fut recueillie et évaporée à siccité, mêlée avec un peu d'eau, filtrée et décomposée avec de l'alcool à 86° jusqu'à la précipitation complète du bleu, puis filtrée de nouveau. La liqueur passa colorée en jaune, et laissa après l'évaporation du cyanoferrure de potassium dans ses deux modifications. Le bleu resté sur le filtre fut dissous dans l'eau; le papier n'en conserva plus de traces, puis on évapora à siccité et brûla le résidu. Pour 100 d'oxide de fer, on obtint 31,92 de chlorure de potassium, ce qui correspond à 2 atomes de potassium pour environ 12 at. de fer. Il existe donc un bleu de Prusse soluble qui, sur un atome de bleu, contient moins d'un atome de cyanoferrure de potassium. En essayant de soumettre au calcul les résultats de l'expérience, on trouve qu'il peut se composer de 2 atomes de cyanure de potassium et de 3 atomes de bleu de Prusse ; car dans la formule

$$2(2K\underline{Cy} + Fe\underline{Cy}) + 3(3Fe\underline{Cy} + 2\underline{Fe}\underline{Cy}^3)$$

on a 4 atomes de potassium pour 23 atomes de fer, tandis que le résultat de l'expérience en donne 23,8. Cet excès peut provenir d'une faute d'observation, ou bien aussi de ce que, par la formation du cyanoferrure rouge de potassium, de l'oxide de fer a dû s'ajouter en excès.

Cependant ce ne peut pas être cette combinaison qui porte le potassium dans le bleu de Prusse, parce qu'elle est soluble dans l'eau. Il devrait par conséquent y avoir une combinaison insoluble. C'est elle, en effet, qui reste après qu'on a séparé par lavage celle qui est soluble. Je ne veux point décider si la combinai-

son soluble se forme aussitôt, ou bien si elle se forme peu à peu par l'action décomposante qu'exerce l'eau de lavage sur la partie encore non dissoute de la combinaison soluble ; c'est peut-être aussi là que l'on peut trouver la cause de l'excès de cyanoferrure de potassium qui se trouve dans la dissolution bleue. Afin de ne point décomposer cette combinaison insoluble, on a cessé le lavage quand l'eau n'a plus passé qu'avec une teinte bleuâtre ; on a alors mis le dépôt sur du papier non collé et on l'a pressé avec précaution entre deux feuilles. Lorsqu'il fut sec, il avait tout-à-fait l'aspect du bleu de Prusse ordinaire ; en le décomposant par la calcination, on obtint, pour 100 parties d'oxide de fer, 23,515 p. de chlorure de potassium, nombres qui correspondent à 2 atomes de potassium pour 16 atomes de fer (16,16, d'après le résultat de l'expérience). Si un atome de cyanoferrure de potassium était combiné avec 2 atomes de bleu de Prusse, ce que représente la formule

$$2(\underline{K}\,Cy + \underline{Fe}\,Cy) + 2(3\,\underline{Fe}\,Cy + 2\,\underline{Fe}\,Cy^3),$$

on devrait, dans ce cas, trouver 15 atomes de fer et 2 atomes de potassium. L'excès d'oxide de fer qu'on a trouvé vient peut-être de ce qu'il s'est formé du cyanoferrure rouge de potassium et de l'oxide de fer pendant le lavage, qu'on a dû prolonger une semaine pour séparer le bleu de Prusse soluble ; ou peut-être faut-il l'attribuer à la longueur des lavages qui ont pu commencer à décomposer la partie insoluble et la changer en bleu de Prusse pur.

Si ces recherches ne donnent pas de résultat assez dé-

cisif sur la composition des combinaisons entre le bleu de Prusse et le cyanoferrure de potassium, pour qu'on puisse fixer avec sûreté la composition de ces corps, elles font voir néanmoins qu'il existe deux combinaisons, l'une soluble, l'autre insoluble. Si l'on précipite le bleu de Prusse avec le cyanoferrure de potassium, il se forme, dans le cas où le dernier est en excès, une combinaison soluble dans l'eau pure, qui se précipite parce qu'elle ne l'est pas dans l'eau chargée du sel; mais si, au contraitre, le sel de fer domine, il se précipite un mélange de bleu de Prusse avec une combinaison insoluble, laquelle varie beaucoup dans sa composition d'après la quantité de sel de fer en excès, le degré de concentration de la dissolution du cyanoferrure de potassium, et son contact plus ou moins prolongé avec le sel de fer en excès, etc. En lavant ce précipité, c'est le sel de fer qui passe en premier lieu, et dès lors l'eau commence à décomposer le bleu de Prusse qui retient du cyanoferrure de potassium. Cette décomposition se fait de telle sorte que l'air de l'eau donne lieu à la formation d'oxide de fer et à la combinaison de cyanure de potassium et de cyanide de fer qui se dissout dans l'eau de lavage en lui donnant une couleur jaune. L'oxide de fer reste combiné au bleu de Prusse, en formant une portion de bleu de Prusse basique. Le bleu de Prusse soluble est décomposé par l'air d'une manière semblable, mais il faut beaucoup de temps. Si, au contraire, après avoir chauffé jusqu'à 80 ou 90° une dissolution transparente et d'un bleu foncé, on y fait passer un courant d'air atmosphérique, elle prend promptement une couleur jaune, puis verte, et enfin elle se trouble.

Il résulte des faits qu'on vient de rapporter, que le bleu de Prusse basique et le bleu de Prusse soluble ne sont pas identiques. Le premier ne contient pas d'oxide de fer, tandis qu'on en trouve dans l'autre. Sa dissolution aqueuse est noircie par l'hydrogène sulfuré dont l'action, comme on sait, est de changer le cyanide en cyanure, et ce gaz par conséquent ne colore point le bleu de Prusse qui ne contient pas d'oxide.

Je passe maintenant au cyanoferrure de plomb. Pour produire un sel triple avec le cyanoferrure de potassium, on a mêlé une dissolution de cyanoferrure de potassium assez concentrée avec une dissolution étendue de nitrate de plomb, en ayant soin toutefois de ne pas précipiter toute la quantité de cyanoferrure. On jeta le précipité sur un filtre, et après que toute l'eau-mère se fut égouttée, on lava le filtre par trois fois consécutivement en le remplissant d'eau froide; après cela on exprima et fit sécher la masse. On en fit brûler 3,361 grammes, et fit bouillir le résidu avec de l'acide hydrochlorique faible: la dissolution fut précipitée par l'ammoniaque caustique et évaporée; on chassa le sel ammoniac par la chaleur, et il resta enfin 0,014 grammes d'une masse que l'eau ne dissolvait pas en totalité et qui cependant, d'après sa réaction avec le chloride de platine, contenait de la potasse. Il est donc clair que le cyanoferrure de plomb, du moins à l'état de dissolution aqueuse, ne donne point de sel double avec le cyanoferrure de potassium, et que les traces de ce sel qu'on y a trouvées proviennent d'un lavage imparfait. En lavant le sel de plomb à l'eau bouillante d'après la méthode ordinaire, desséchant, calcinant et traitant le résidu par l'eau bouillante, elle

ne donne que des traces d'oxide de plomb; la dissolution filtrée n'avait pas la moindre réaction alcaline, et en l'évaporant à siccité, elle laissa déposer de petites écailles blanches d'oxide de plomb, ce qui prouve bien qu'il ne s'y trouvait pas de sel, car on sait que la moindre trace d'un sel dissous dans l'eau empêche que l'oxide de plomb ne s'y dissolve. Ayant placé cet oxide sur du papier de tournesol rouge et humide, il rétablit la couleur bleue; cette réaction est une des propriétés de l'oxide de plomb. On a traité l'oxide par l'acide hydrochlorique après l'avoir bien lavé à l'eau froide, ensuite on a précipité la liqueur acide avec l'ammoniaque caustique, puis évaporé à siccité. Après avoir fait volatiliser le sel ammoniac à une douce chaleur, on obtint quelques traces de chlorure de magnésium. (Cette magnésie provient du cyanoferrure de potassium dont on s'est servi, il en contenait des traces.) Ces expériences font voir qu'il manque au cyanoferrure de plomb la propriété de former un sel triple avec le cyanoferrure de potassium.

(*Poggendorff's Annalen*, vol. xxv, p. 385.)

Observation de M. Gay-Lussac. — Les faits que j'ai décrits dans mon Mémoire, relativement à la décomposition du bleu de Prusse et du cyanoferrure de plomb par l'eau, sont vrais pour les circonstances où j'ai opéré; mais j'ai été trompé par l'eau dont je me suis servi, et qui, quoique ne précipitant pas avec le chlorure de barium et le nitrate d'argent, contenait, ainsi que je l'ai reconnu depuis, une très petite quantité de carbonate de chaux en dissolution. Ce sel et plusieurs autres carbonates décomposent en effet le bleu de Prusse,

et je m'explique maintenant l'observation très ancienne des peintres et des fabricans de couleurs, que le bleu de Prusse ne supporte pas le mélange avec la craie. La décomposition par les carbonates est si rapide, qu'elle offre un moyen très commode de préparer plusieurs cyanoferrures.

Recherches *sur l'origine de l'Azote qu'on retrouve dans la composition des Substances animales;*

Par MM. Macaire et Marcet.

(Mémoires de la Société de Physique et d'Histoire natur. de Genève, t. v.)

De tous les nombreux et variés phénomènes auxquels donnent lieu l'existence et la conservation des êtres organisés, il en est peu qui semblent plus dignes des méditations du philosophe, que ceux qui accompagnent la nutrition. Cette admirable propriété de la vie, par laquelle les êtres qui la possèdent convertissent en leur propre substance et s'assimilent les molécules alibiles que leur fournissent les alimens si divers dont ils se nourrissent, en même temps qu'elle excite à un haut degré l'intérêt de l'observateur, est peut-être un des faits dont il sera le plus difficile de démêler les causes. La question est en effet vaste et compliquée, et tient de trop près à cette puissante et mystérieuse influence de la vie, pour que l'on puisse espérer de la résoudre entièrement à l'aide des procédés de la science, dont presque toujours les théories sont venues échouer lorsqu'on a voulu les appliquer à l'explication des phénomènes de

l'organisation végétale ou animale. Mais quelque peu d'espoir que l'on puisse raisonnablement concevoir, d'arriver à une exposition complète et satisfaisante de la nutrition des êtres organisés, il est cependant plusieurs questions qui s'y rapportent, qu'il est possible de traiter séparément, et dont la solution, si elle était obtenue, tendrait à rendre plus clairs et plus intelligibles les faits que nous observons, lors même que la cause première de ces faits resterait toujours ignorée. Ainsi, par exemple, c'est un problême intéressant que de rechercher l'origine des élémens constituans des êtres organisés, et la chimie a déjà plusieurs fois prêté à la physiologie le secours de ses analyses pour cette solution, qui ne peut guère être obtenue sans elle. Ces essais, incomplets encore sans doute, ont fait faire de bien grands pas à la physiologie végétale, et quoique plus difficiles à appliquer aux animaux, ils pourront peut-être un jour éclairer aussi les théories des physiologistes sur la nutrition de ces derniers. C'est une question de cet ordre que nous avons hasardé de traiter dans ce Mémoire, et nous nous proposons de rechercher l'origine de l'azote qui se retrouve toujours dans les substances animales.

L'on a coutume, en chimie, de distinguer d'après leur composition élémentaire, les corps organisés en ceux qui contiennent et ceux qui ne renferment pas l'azote, ce gaz qui, malgré ses propriétés négatives, semble jouer un si grand rôle dans la nature. On range les animaux dans la première classe, et les végétaux dans la seconde; mais il est évident que cette distinction chimique souffre de bien nombreuses exceptions. En effet, s'il est

vrai de dire que quelques substances végétales, telles que le sucre, la gomme, l'huile, l'amidon, ne renferment pas d'azote, et qu'au contraire, la plupart des produits animaux le présentent parmi leurs élémens constituans, on ne peut se dissimuler qu'on retrouve ce gaz dans un grand nombre de principes de nature végétale. Ainsi, sans parler du gluten, qui en contient une proportion notable, il n'existe probablement pas de végétaux qui ne fournissent une certaine quantité d'ammoniaque par la distillation à feu nu. M. de Saussure en a trouvé dans le bois du chêne et le terreau qui provient de la décomposition des arbres. Plusieurs végétaux donnent, par la fermentation, les produits fétides de la décomposition animale, et ce n'est qu'à la production relativement beaucoup plus considérable de substances acides qui saturent l'ammoniaque dégagée, que ce produit échappe à nos sens dans la décomposition de la plupart des autres. La distinction établie semble donc se réduire à une question de quantité, et on est forcé de se borner à dire, que les matières animales contiennent une proportion notable d'azote, tandis que les végétaux n'en renferment qu'une quantité comparativement très petite. Ceci posé, et nous bornant à considérer les animaux d'un ordre élevé et jouissant de toutes les fonctions propres à l'économie animale, nous examinerons de quelle manière les mammifères, par exemple, se procurent l'azote, qui fait une partie si notable des divers fluides et solides qui entrent dans leur organisation.

Ce gaz ne nous paraît pouvoir s'introduire dans le système animal des mammifères que de trois manières différentes :

1° Parce qu'il est contenu dans les alimens dont ils se nourrissent ;

2° Parce qu'ils le puisent dans l'air par la respiration ;

3° Enfin, parce qu'ils jouissent de la propriété de le créer de toutes pièces, en transformant en azote d'autres élémens soumis à l'action des forces vitales.

Nous allons examiner successivement ces trois suppositions.

1° L'azote provient-il des alimens?

Il est clair que, si tous les mammifères se nourrissaient de proie de nature animale, il n'y aurait aucune difficulté à concevoir que des substances, si semblables à la leur, soumises à l'action des forces digestives, fussent aisément assimilées, et servissent à entretenir et à accroître des organes dont elles contiennent elles-mêmes tous les élémens. L'on serait en effet très facilement conduit à admettre en théorie, que, pour les carnassiers du moins, l'origine de l'azote n'est pas douteuse, et qu'ils la puisent dans leurs alimens. Le problême n'est pas si simple pour les animaux herbivores ; et quoique, comme nous l'avons dit, il soit exagéré de dire que leurs alimens soient entièrement privés d'azote, cependant la proportion qu'ils en contiennent est infiniment plus faible que celle que l'on rencontre dans la proie des carnassiers, et pourtant les organes des herbivores sont trouvés, à l'analyse, tout aussi azotés que ceux des carnassiers.

Chacun sait que les alimens de nature quelconque, introduits dans l'estomac des animaux, y subissent une modification dont la nature est encore inconnue et qui

paraît dépendre de l'action des forces vitales, se convertissent en un masse pultacée appelée chyme, et que cette masse elle-même, poussée dans les intestins, y subit de nouvelles modifications et altérations également inconnues, se mélange à la bile et au suc pancréatique, et enfin, sous le nom de chyle, est absorbée par les vaisseaux lymphatiques qui rampent sur le mésentère, et conduite par le canal thoracique dans le courant de la circulation. Ces divers phénomènes ont lieu de la même manière chez les mammifères, qu'ils soient herbivores ou carnassiers. Cet extrait alimentaire, ce chyle a été dernièrement étudié par un grand nombre de chimistes, qui en ont établi les propriétés. On lui a trouvé une saveur douce, un toucher onctueux, une odeur de sperme, une grande fluidité, une pesanteur spécifique plus grande que celle de l'eau distillée, moindre que celle du sang. Il est miscible à l'eau, ni acide, ni alcalin, se coagule par la chaleur ou le repos, donne un serum albumineux et un caillot fibrineux blanchâtre. M. Vauquelin annonce qu'il prend souvent une teinte rosée, et ce fait, nié par plusieurs chimistes, nous a paru constant dans la plupart des cas. Il a été regardé comme intéressant d'examiner comparativement le chyle des carnassiers et celui des herbivores, et les chimistes ont remarqué qu'il était plus limpide et transparent chez les herbivores, et plus opaque et plus laiteux chez les carnassiers. Nous avons aussi constaté ce fait sur le chyle d'un cheval nourri d'herbe, et celui de chiens nourris d'alimens divers; mais il paraît que cette différence d'aspect, quoiqu'elle semble bien venir de la diversité du mode d'alimentation, ne dépend pas de la nature élé-

mentaire chimique de la nourriture ; car certaines substances non azotées, telles que l'huile d'olive pure, produisent un chyle remarquablement blanc et opaque, quel que soit l'animal qui l'aït digéré, et l'on a soin de nourrir de cet aliment ceux qu'on destine, dans les cours, à la démonstration des vaisseaux lymphatiques, quoique ce soient presque toujours des carnassiers. Nous ne pouvions donc attacher beaucoup d'importance à cette différence de couleur des deux chyles, qui se comportent d'ailleurs d'une manière fort semblable, soumis à l'action des réactifs. Dans l'intérêt de nos recherches, il nous a paru nécessaire d'abandonner l'étude des petites diversités que ces deux chyles pourraient offrir dans leur apparence extérieure, et de nous assurer si leur composition chimique élémentaire était, ou non, la même, dans l'espérance, nous l'avouerons, de voir se vérifier l'opinion de quelques physiologistes, qui regardent le chyle des carnassiers comme plus animalisé que celui des herbivores. Nous nous sommes, en conséquence, procuré du chyle de cheval nourri d'herbe, et du chyle de chiens qui avaient été tenus pendant plusieurs jours à un régime presque exclusivement animal ; les animaux qui l'ont fourni ont été tués quelques heures après qu'ils avaient pris leur nourriture, et le plus promptement possible, soit par un coup de feu dans le cerveau, soit par l'injection sur la cornée, d'acide prussique tout-à-fait pur. Le chyle a été extrait, soit des absorbans lymphatiques proprement dits, soit du réservoir de Pecquet, près du canal thoracique, et pour le dire en passant, celui de cheval, qui a été observé séparément dans son trajet de l'intestin à la veine so-uscla-

vière gauche, n'a pas présenté de différence sensible de propriétés, contrairement à l'opinion de quelques auteurs. Aussitôt qu'il a été extrait, le chyle a été introduit sous le récipient d'une bonne machine pneumatique, placée sur du sable légèrement chauffé, à côté d'une capsule pleine d'acide sulfurique concentré, et l'on a fait le vide qui a été de temps à autre renouvelé jusqu'à complète dessication du chyle. Il se trouvait alors sous la forme d'une poudre grise parfaitement sèche, qui a été analysée au moyen de l'oxide noir de cuivre, et a donné les résultats suivans :

	Chyle de chien.	Chyle de cheval.
Carbone.....	55,2	55,0
Oxigène.....	25,9	26,8
Hydrogène...	6,6	6,7
Azote.......	11,0	11,0

A l'exception de la proportion d'azote, ces résultats, appliqués à un corps composé comme le chyle, n'ont d'intérêt que dans le but de nos recherches; mais vu l'incertitude que présente, pour les proportions des produits des êtres organisés, l'analyse chimique médiate, nous avons dû nous borner à trouver la composition élémentaire, et ce n'est pas sans quelque surprise que nous l'avons trouvée parfaitement identique dans les deux chyles végétal et animal. En particulier, la proportion d'azote y est absolument la même, et l'un n'est par conséquent pas plus animalisé que l'autre. Ceci nous semble démontrer que, quelle que soit l'espèce des alimens, la nature, au moyen d'appareils fort semblables entre eux, quoique offrant cependant des variétés de

formes notables, en extrait un chyle toujours le même. Et comme c'est sur les élémens constitutifs des substances alimentaires que les forces digestives s'exercent, et que ces élémens sont les mêmes dans les diverses nourritures, aux proportions près, ce résultat, quoique singulier au premier coup-d'œil, n'est cependant pas impossible à concevoir. Seulement le travail de la nature paraît être rendu plus difficile et plus laborieux, lorsqu'elle a à convertir en chyle des alimens moins animalisés, et cela explique et la longue durée de la digestion des herbivores, et la grande capacité de l'estomac des ruminans, et enfin la quantité beaucoup plus grande de nourriture qui leur est comparativement nécessaire. Il semble que pour donner à leur chyle la proportion d'azote requise, ils sont obligés de soumettre aux forces digestives une quantité d'alimens beaucoup plus grande, dont ce principe serait enlevé, tandis que les autres élémens constitutifs seraient dégagés au moyen des excrémens, dont, comme on sait, la proportion, chez les herbivores, est beaucoup plus grande que chez les carnassiers. En effet, M. Thenard avait déjà remarqué que les excrémens des carnassiers sont plus animalisés que ceux des herbivores, et par l'analyse immédiate nous sommes arrivés à la même conclusion. En effet, des excrémens séchés avec les mêmes précautions que le chyle, nous ont donné les résultats suivans :

	Excrémens de chien.	Excrémens de cheval.
Carbone.	41,9	38,6
Oxigène.	28	29
Hydrogène.	5,9	6,6
Azote.	4,2	0,8
Subst. min. et terr.	20	25

On voit que les premiers contiennent encore beaucoup d'azote, et que la proportion si faible qui s'en rencontre dans les seconds, doit être attribuée au mélange des liqueurs animales, comme bile, mucus, etc., avec les matières fécales, qui s'opère dans les intestins.

2° L'azote provient-il de la respiration?

Depuis la découverte de la chimie pneumatique, il est peu de sujets qui aient autant attiré l'attention des chimistes et fait naître plus de théories diverses, que les modifications qu'éprouve l'air dans l'acte de la respiration des animaux. Malheureusement le seul point sur lequel les expérimentateurs ont été d'accord, c'est l'absorption d'une certaine proportion d'oxigène, remplacée par une égale quantité d'acide carbonique; mais pour ce qui concerne l'azote, ce qui seul fait partie de notre sujet, les opinions sont fort diverses. Priestley, Davy, le docteur Henderson, admettent tous que, dans l'acte de la respiration des mammifères, il y a une certaine proportion d'azote absorbée. MM. Allen, Pepys et Berthollet affirment le contraire; le chimiste français va même plus loin, et il établit que la quantité d'azote, loin de diminuer, semblait augmenter dans l'air respiré. Cette diversité sur une question de fait, peut sembler au premier coup-d'œil fort singulière; mais si l'on réfléchit

aux difficultés de ce genre d'expériences, l'on cesse d'en être surpris. En effet, cette absorption d'azote, si elle a lieu, peut n'être pas fort considérable, quoique MM. Humboldt et Provençal l'aient trouvée très grande dans la respiration des poissons. Ensuite ce n'est pas par une propriété décisive, comme pour l'oxigène sa conversion en acide carbonique, que l'on peut démontrer la disparition de l'azote; celle de ce gaz inerte et négatif ne peut être accusée que par une diminution du volume de l'air, et là se rencontrent les plus grandes difficultés de ce genre d'expériences. Si dans un espace borné d'air on laisse l'animal respirer assez long-temps pour donner des résultats évidens, le malaise que produit l'absorption de l'oxigène, ne permet pas de les considérer comme représentant complètement les phénomènes qui accompagnent la respiration d'un animal en état de santé; et si l'on renouvelle l'air plusieurs fois, comme cela est nécessaire, chacun sent combien il est impossible d'éviter quelque perte et toutes les chances d'inexactitude qui accompagnent la manutention de volumes considérables de gaz. Aussi nous n'avons pas osé imaginer qu'il nous fût possible de faire mieux que les habiles chimistes dont il eût fallu répéter les expériences, et nous avons dû renoncer à éclairer la question directement, puisqu'il paraît si difficile de constater de cette manière l'absorption de l'azote dans l'acte de la respiration.

Tous les physiologistes savent le nombre et la complication des diverses théories par lesquelles l'on a cherché à faire concevoir les modifications éprouvées par le sang dans l'acte respiratoire, et il n'entre heureusement pas dans notre sujet, comme il serait au-dessus de nos

forces, de donner de ces changemens, qui constituent l'hématose, une explication qui rendît compte de tous les faits et satisfît tout le monde. Que l'on voie dans l'hématose une action chimique simple, une combustion proprement dite, ou un phénomène de la vie, toujours est-il que l'hématose générale, ou la conversion du chyle en sang, s'opère par le contact du chyle avec l'air atmosphérique, et qu'on ne peut considérer le sang artériel que comme du chyle respiré. Aussi ce fluide paraît seul nécessaire à l'entretien et la reproduction des organes des animaux, et dès qu'il cesse, pour un temps un peu prolongé, d'entrer dans le système circulatoire, le sang diminue, s'appauvrit, et bientôt l'animal meurt. Tout le sang que contiennent ses vaisseaux a donc été originairement du chyle, et c'est en passant dans l'appareil respiratoire qu'il a acquis les nouvelles propriétés qui le rendent si différent de son état primitif. On peut donc se faire une idée de ce qu'ont été ces modifications, relativement à la composition élémentaire des deux fluides, en comparant les produits que l'analyse immédiate parvient à en retirer. Comme nous avions constaté l'identité de composition chimique élémentaire des chyles animal et végétal, nous avons dû nous assurer de même si le sang des herbivores était chimiquement semblable à celui des carnassiers; c'est ce qu'un grand nombre d'analyses a pleinement confirmé; et pour éviter d'ennuyeuses répétitions de chiffres, nous nous contenterons de rapporter que les sangs de mouton, lapin, cheval, bœuf, chien, ont offert des résultats assez semblables entre eux pour que les légères différences qu'ils présentent puissent être regardées comme dans la limite

des erreurs d'expériences. Nous consignerons ici seulement la comparaison faite des sangs artériel et veineux, séparés avec beaucoup de soin sur un lapin, et analysés par l'oxide de cuivre, après les avoir séchés avec les précautions indiquées.

	Sang artériel et limpide réduit en poudre d'un beau rouge clair.	Sang veineux noir réduit en poudre d'un rouge brunâtre.
Carbone....	50,2	55,7
Azote......	16,3	16,2
Hydrogène..	6,6	6,4
Oxigène....	26,3	21,7

Il avait souvent été remarqué que, par l'analyse médiate, les chimistes ne pouvaient presque signaler aucune différence entre les sangs veineux et artériel, et nous croyons que la méthode de l'analyse élémentaire est la seule qui fût propre à les constater. Aussi pensons-nous que le résultat que nous présentons établit pour la première fois, comme un fait chimiquement prouvé, l'hypothèse généralement admise d'une proportion de carbone plus forte dans le sang veineux que dans le sang artériel, en même temps qu'elle constate quelle est cette proportion (1).

Si nous comparons maintenant les analyses du chyle des herbivores et des carnassiers, avec celle des deux

(1) Pour le dire en passant, nous avons cru aussi devoir examiner chimiquement ce que devenait le sang veineux agité doucement dans l'air, où, comme chacun sait, il prend la couleur rouge. Cette couleur, qui a fait penser à plusieurs physiologistes que le sang veineux s'était ainsi converti en sang artériel, est pourtant bien différente de celle de ce dernier ; elle est tou-

espèces de sang noir et rouge données plus haut, nous remarquerons : 1° que la quantité de carbone existant dans le chyle est égale à celle que présente le sang veineux, de sorte que l'office de la respiration est le même pour les deux fluides qui se présentent à son action, et qu'elle doit en soustraire une proportion semblable de carbone, pour les ramener à celle qui constitue le sang artériel; 2° que la proportion d'azote, qui est la même dans les sangs rouge et noir, diffère entre le sang et le chyle, de manière que ce dernier fluide en contienne notablement moins que le premier (la proportion est de 11 à 16, 5 sur 100), et si l'on considère le sang artériel comme du chyle respiré, on doit en conclure que l'effet de la respiration est d'en soustraire du carbone, et d'y ajouter de l'azote, pour toutes les classes de mammifères, et quel que soit leur mode d'alimentation. Il est facile de comprendre que, comme le sang veineux est tout aussi azoté que le sang artériel, et que la quantité de chyle qui se trouve mélangée à ce fluide est très petite, l'absorption d'azote nécessaire à achever son animalisation soit peu considérable, et ait ainsi souvent échappé aux expérimentateurs.

Après avoir constaté que la composition du sang des divers mammifères que nous avons examinés, était élé-

---

jours brunâtre; le sang est bien moins limpide; et enfin lorsqu'il est desséché, il offre exactement la même teinte d'un rouge-brun foncé que présente le sang veineux sec. A l'analyse, il nous a donné exactement les mêmes produits que ce dernier, ce qui montre qu'il faut, outre l'oxigène, l'action vitale pour le transformer en sang artériel.

mentairement la même pour tous, il devenait assez probable que celle des produits médiats dont le sang est formé, serait aussi la même. Nous avons cependant examiné séparément la fibrine, l'albumine et la matière colorante, retirées de tous ces animaux. Ces produits nous ont offert des résultats identiques, ou assez rapprochés pour que les différences légères qui se sont présentées pussent être considérées comme des erreurs d'expériences. Nous n'avons pu nous empêcher d'être frappés, en revisant ce travail, de la remarquable concordance de nos résultats sur ce point avec ceux obtenus précédemment par MM. Gay-Lussac et Thenard, par des procédés bien différens de ceux que nous avons employés, concordance si singulière pour la fibrine en particulier, qu'ils ont trouvé des nombres presque identiques jusqu'aux millièmes avec les nôtres, au moins pour l'azote et le carbone, qui sont les élémens importans.

3° Faut-il admettre que l'azote puisse être créé par l'action même des forces vitales, et sans qu'il préexistât dans les alimens ?

Selon les diverses théories qu'ils avaient embrassées pour l'explication des divers phénomènes de l'existence, les physiologistes ont tour à tour tout attribué à des influences chimiques et même mécaniques, ou bien étendu si loin la puissance d'action de la vie, qu'ils ont pensé qu'elle pouvait se soustraire entièrement aux lois qui régissent la matière morte, et opérer des combinaisons et des créations qui sont au-dessus des efforts de la science actuelle. Les partisans de cette dernière opinion n'hésitent point à penser que, quelle que soit la matière ingérée, l'animal vivant peut la transformer en

tous les produits qui lui sont nécessaires, lors même que ces produits n'existaient point dans l'aliment. Quelque opposée que cette hypothèse paraisse aux doctrines actuelles de la chimie, puisqu'elle suppose les élémens décomposables, l'incertitude qui règne encore sur la nature réellement élémentaire de quelques-uns d'entre eux, en particulier de l'azote, et le doute que les découvertes successives de la composition de corps réputés simples ont laissé sur ce que l'on peut appeler un élément, ne laissent pas de lui donner quelque force. On l'a aussi appuyée sur des faits précis : ainsi M. Vauquelin a nourri une poule d'avoine, après avoir analysé soigneusement cette graine et en pesant exactement la quantité consommée. En analysant de la même manière les excrémens et les œufs de cette poule, il a trouvé que ces derniers produits contenaient une quantité de carbonate de chaux, notablement plus considérable que celle qu'avait pu fournir l'avoine qu'elle avait mangée. Nous savons que l'on a contesté que ce sel terreux pouvait provenir des os, et qu'il aurait fallu prolonger davantage l'expérience. Mais si ce résultat singulier obtenu par M. Vauquelin était confirmé, comment se refuser à admettre que le carbonate de chaux peut être formé de toutes pièces dans l'estomac d'une poule? Le chyle pourrait ainsi être composé d'élémens qui n'existaient point dans la matière alimentaire ingérée, ou qui n'auraient point été fournis par l'air. Mais si l'on peut attribuer à l'action vitale une pareille puissance, il semble que la nature de l'aliment deviendrait donc absolument indifférente, et que tous les animaux pourraient être nourris de substances alimentaires quelconques. Pour exa-

miner cette question relativement à l'origine de l'azote, qui est plus particulièrement notre sujet, nous rapporterons les curieuses expériences de M. Magendie. Ce physiologiste a essayé de nourrir des chiens avec des alimens qui ne continssent point d'azote, tels que du sucre, de l'huile, de la gomme, etc. Il a remarqué qu'après quelques jours les animaux maigrissaient beaucoup, puis présentaient une singulière ulcération de la cornée, et enfin succombaient aux environs du trentième jour depuis le commencement de l'expérience. Il a remarqué à l'autopsie une grande maigreur, que la bile contenait du picromel comme celle des herbivores, que l'urine était alcaline au lieu d'être acide, et ne contenait ni acide urique, ni phosphate, qu'aurait dû présenter l'urine de carnassiers. Enfin, il s'est assuré que l'aliment dont il les nourrissait était digéré, puisqu'il a trouvé du chyle dans les vaisseaux absorbans du mésentère, et il en a conclu qu'ils étaient morts parce que les alimens ne contenaient pas d'azote. On lui a objecté qu'ils étaient plutôt morts de faim, les alimens ingérés n'étant pas assez nutritifs pour eux; que de plus un tel changement de régime ne devait pas laisser d'être très nuisible à des carnassiers, et qu'il serait plus logique de répéter l'expérience sur des herbivores. Ce savant physiologiste n'ayant pas, à notre connaissance, publié de travail analogue sur cette dernière classe d'animaux, nous avons essayé de nourrir un mouton de sucre et de gomme, et nous allons rendre compte des résultats de cet essai.

L'animal, âgé d'un an, très vigoureux, a été exactement pesé avant l'expérience; il pesait cinquante-deux livres, et on lui a fait avaler chaque jour de six à dix

onces de sucre en pain, dissous dans une livre et demie d'eau. Il buvait en outre de demi à une livre d'eau pure. On avait soigneusement éloigné toute substance azotée dont il eût pu faire sa nourriture, et il était gardé dans une chambre bien close. L'animal, un peu triste d'abord, reprit ses allures ordinaires après trois ou quatre jours, et sa santé ne semblait nullement souffrir du nouveau régime qui lui était imposé. Le seul changement remarqué fut dans la quantité et la nature des excrémens, qu'on avait soin de recueillir chaque jour. Les premiers, résultat encore de la diète ordinaire, furent très solides et du poids d'environ deux onces; puis ils augmentèrent à dix ou quinze onces, en devenant plus liquides pendant quatre ou cinq jours; enfin ils redescendirent à la quantité de quatre à six onces, et encore si peu consistans qu'il était très difficile de les recueillir. Onze jours après le commencement de l'expérience, comme on s'apercevait que l'animal maigrissait à vue d'œil, il fut pesé de nouveau, et son poids ne se trouva plus être que de trente-sept livres. Enfin vers le dix-septième jour, l'animal parut triste, montra des symptômes de découragement et d'angoisse, et expira le vingtième jour depuis le commencement de l'expérience. Il pesait alors trente-une livres. L'autopsie démontra que, comme pour les chiens, le sucre avait été digéré, car l'on vit des traces de chyle dans les absorbans du mésentère, quoiqu'en trop petite quantité pour être recueilli, l'ouverture n'ayant eu lieu que dix huit heures après la mort de l'animal. Il restait encore beaucoup de graisse sur l'épiploon. L'estomac contenait une certaine quantité d'une liqueur pâteuse, évidemment dans l'acte de la diges-

tion, et, ainsi que les autres organes, il ne présentait pas d'altérations particulières. On peut donc attribuer la mort de cet animal, comme l'avait fait M. Magendie pour les chiens, à l'absence complète d'azote dans ses alimens. Ceci nous semble contraire à l'idée que l'azote pourrait être créé par l'action même des organes animaux; et cependant il est impossible de nier que, soit formé, soit dégagé seulement, l'intestin contient une quantité notable de ce gaz et d'autres encore. M. Jurine, dans ses recherches sur les gaz intestinaux d'un homme supplicié, a remarqué que l'oxigène et l'acide carbonique vont toujours en diminuant, et l'azote et l'hydrogène toujours en augmentant de l'estomac aux gros intestins. Ce qui pourrait faire penser que ce n'est pas seulement une décomposition ou sécrétion qui produit ces gaz, mais une véritable formation, c'est l'extrême augmentation qu'elle éprouve par l'ingestion dans l'économie animale de certaines substances non alimentaires. Ainsi, par exemple, l'un de nous, dans des expériences inédites sur l'action des purgatifs, a été surpris de la quantité de gaz que contient l'intestin d'un animal auquel on a administré de la gomme gutte. On a en même temps remarqué que la mucosité que l'intestin contenait n'était mélangée de gaz, c'est-à-dire écumeuse, que dans certaines parties du trajet de l'intestin; ainsi, au plus haut degré dans la grande courbure de l'estomac, puis elle devenait liquide et non écumeuse dans la petite, le duodenum et le jejunum. Dans l'ileum, la mucosité redevenait écumeuse et continuait telle dans les gros intestins. De sorte qu'on pourrait croire que certaines portions de l'intestin seulement

sont chargées de la production ou séparation des gaz. Il est en conséquence possible de supposer également bien, ou que l'estomac des herbivores crée de l'azote qui, à l'état de gaz naissant, s'unit au chyle pour l'animaliser à l'égal de celui des carnassiers, ou bien, au contraire, que les intestins de ces derniers séparent une portion d'azote de leur chyme alimentaire, lorsqu'il s'en trouve trop abondamment pourvu.

Sans discuter plus long-temps sur des hypothèses qu'il n'est pas aisé de vérifier expérimentalement, nous nous hâterons de terminer ce Mémoire, déjà trop long sans doute, par le résumé des faits qui nous semblent y être établis :

1° L'identité de composition chimique élémentaire, en particulier pour la proportion d'azote, du chyle des mammifères herbivores et de celui des carnassiers ;

2° Que le sang artériel contient autant d'azote et moins de carbone que le sang veineux ;

3° Qu'il y a identité de composition chimique élémentaire dans les sangs des herbivores et des carnassiers, et que les diverses substances qu'ils renferment ont aussi la même composition ;

4° Qu'à poids égal des deux fluides parfaitement secs, le sang d'un mammifère, quel que soit son mode d'alimentation, est plus azoté que son chyle ;

5° Que les excrémens des carnassiers contiennent plus d'azote que ceux des herbivores ;

6° Que, non plus que les carnassiers, les herbivores ne paraissent pas pouvoir soutenir leur existence avec des alimens entièrement privés d'azote ;

7° Enfin, qu'à moins d'admettre que l'action vitale

puisse former l'azote de toutes pièces, il faut conclure que celui qui contient le chyle provient des alimens, et que dans les deux classes de mammifères examinées, la respiration fournit le complément de celui que l'on retrouve dans le sang.

Recherches *chimiques sur une Racine connue dans le commerce sous le nom de Saponaire d'Égypte;*

Mémoire présenté à l'Académie des Sciences

Par M. Bussy.

Les recherches de M. Bussy ont été entreprises à l'occasion d'une racine inconnue que lui avait remise la Société d'Encouragement, et qui lui avait été indiquée comme pouvant remplacer le savon dans quelques-uns de ses usages.

Il résulte de l'examen de cet échantillon, que cette racine est la même que celle qui est employée depuis fort long-temps en Perse et dans l'Orient pour nettoyer les schals de cachemire et autres étoffes. Cette racine, d'après l'opinion la plus probable, appartiendrait à une plante du genre Gypsophile, très voisin des Saponaires, le *Gypsophila struthium*, qui croît spontanément en Hongrie, en Grèce et dans plusieurs contrées de l'Orient.

Cette racine est cylindroïde, longue quelquefois d'un

pied et demi à deux pieds. Son diamètre varie de six à dix-huit lignes; elle est dépourvue de radicules, sa couleur est d'un jaune légèrement rosé à l'extérieur, et d'un blanc légèrement jaunâtre à l'intérieur; d'une saveur âcre, faisant mousser la salive lorsqu'on la mâche.

Réduite en poudre, elle fait éternuer à la manière de l'Euphorbe, lorsqu'on la respire de loin.

La propriété dont jouit cette racine de rendre l'eau mousseuse et de nettoyer les tissus conduisit à rechercher à quelle substance particulière elle devait cette action. On reconnut qu'elle dépendait de la présence d'une matière qu'on peut extraire par l'alcool bouillant, comme il va être dit :

Analyse de la racine.

Action de l'éther. — La racine pulvérisée et traitée par l'éther donne une liqueur qui, concentrée, laisse déposer une matière poisseuse, rougeâtre. En traitant cette substance par l'alcool froid à 36°, elle se divise en deux parties, l'une blanche et insoluble dans ce liquide, l'autre soluble et d'une couleur rougeâtre.

La portion insoluble dans l'alcool froid s'est dissoute à chaud et a donné par le refroidissement une matière grasse présentant les caractères de la stéarine.

Enfin, la matière soluble, extraite par l'évaporation spontanée, offrait les caractères d'une matière résineuse rougeâtre.

Action de l'alcool. — Après avoir traité la racine épuisée par l'éther, par l'alcool bouillant à 36°, on a obtenu par le refroidissement une substance blanche,

floconneuse, ayant l'aspect de la stéarine, et jouissant de toutes les propriétés qu'avait perdues la racine, c'est-à-dire de se dissoudre dans l'eau, de la rendre âcre et mousseuse. C'est même en raison de cette dernière propriété qu'on lui a donné le nom de saponine.

C'est en traitant la Saponaire d'Égypte par l'alcool bouillant à 36° que l'on peut obtenir la saponine.

Pour cela on réduit la racine en poudre grossière, on jette dessus de l'alcool. Après quelques minutes d'ébullition, on filtre; par le refroidissement la saponine se précipite, on exprime le précipité, on le dessèche.

La saponine est blanche, incristallisable, âcre, piquante, très persistante, friable. Elle est soluble dans l'eau en toute proportion, comme la gomme. Un millième de son poids suffit pour communiquer à l'eau la propriété de mousser par l'agitation.

L'alcool dissout la saponine à tous les degrés, mais sa propriété dissolvante s'affaiblit beaucoup dans les degrés supérieurs; néanmoins elle se dissout encore dans l'alcool à 40°.

La dissolution de saponine dans l'alcool évaporée lentement à l'abri de l'humidité, laisse déposer de petits mamelons qui n'ont rien de cristallin.

L'éther est sans action sur la saponine; mais lorsque celle-ci a été extraite sans avoir préalablement traité la racine par l'éther, il lui enlève une portion des matières grasses dont nous avons parlé plus haut.

La saponine exposée à la chaleur en vase clos, se boursouffle, noircit, ne se volatilise pas, et fournit beaucoup d'huile empyreumatique acide. Chauffée à l'air, elle brûle avec flamme en se boursoufflant.

Les acides étendus ajoutés à la solution aqueuse de saponine ne s'altèrent pas.

Les acides hydrochlorique et acétique augmentent sa solubilité dans l'alcool.

Il n'y a que l'acide nitrique dont l'action avec la saponine soit tout-à-fait remarquable.

En chauffant légèrement un mélange de 5 g. de saponine et de 20 g. d'acide nitrique à la densité de 1,33, il s'est coagulé en partie comme l'eau albumineuse; puis après, la réaction s'opéra d'une manière assez vive, la matière s'est boursoufflée, et il s'est formé à la surface une matière jaune, d'apparence résineuse.

Cette matière est friable, légèrement amère, soluble dans l'alcool; la dissolution évaporée reproduit la matière sous formes cristallines.

La potasse la dissout en prenant une couleur rouge foncée; elle décompose le carbonate de potasse à chaud; il se dégage de l'acide carbonique.

Exposée à l'action de la chaleur, elle se décompose, se boursouffle, donne beaucoup de vapeurs rutilantes, accompagnées d'une odeur pyro-acétique.

Après avoir épuisé l'action de l'acide nitrique, on a repris la liqueur jaune. L'addition de l'eau y a produit un précipité légèrement jaunâtre qui paraissait jouir des propriétés de la résine elle-même. Ce liquide évaporé avec soin a laissé précipiter à peu près $6^g,20$ d'acide mucique. Enfin les dernières portions évaporées ont donné quelques cristaux d'acide oxalique, et un résidu visqueux, jaune, acide, incristallisable.

Les alcalis sont sans action sur la saponine.

Si l'on verse de l'eau de baryte dans une dissolution

de saponine faite avec 1 partie de saponine et 4 d'eau, on obtient un précipité blanc qui se dissout, soit dans l'eau, soit dans un excès de dissolution de saponine.

L'eau de chaux et l'acétate de plomb neutre ne donnent pas de précipité.

Le sous-acétate, au contraire, donne un précipité abondant; l'hydrogène sulfuré ne précipite pas le plomb de cette dissolution, phénomène dû probablement à la viscosité du liquide.

D'après les propriétés de la saponine que nous venons d'exposer, on pourrait la regarder comme composée de gomme et de résine, parce qu'en effet elle se rapproche, sous beaucoup de rapports, de ces deux corps; mais toutes les expériences tentées pour parvenir à ce résultat ont été vaines, et ont servi, au contraire, à démontrer que la saponine était une espèce particulière, et que les transformations que subit une matière végétale ne peuvent pas toujours servir à en déterminer la nature, parce qu'elles peuvent dépendre, comme dans le cas qui nous occupe, de la plus ou moins grande quantité d'acide nitrique que l'on emploie.

Telle est la composition de la saponine :

Carbone...........	51,0
Hydrogène.........	7,4
Oxigène...........	41,6
	100,0

Nous n'osons guère considérer ce résultat que comme approximatif, en raison de la capacité de saturation de la substance qui varie selon les circonstances, et de l'incer-

titude où l'on est toujours sur une matière qui n'est ni volatile, ni cristallisable, et qui ne forme pas de composé cristallisé. Enfin, on peut profiter de la propriété dont jouit la saponaire de rendre l'eau visqueuse, pour laver les laines, cachemires, etc. La saponaire, comme toutes les substances mucilagineuses, peut être employée en teinture, en s'opposant à la précipitation des sels calcaires et des matières terreuses.

Analyse *de trois variétés de Silicate de cuivre ;*

Par M. P. Berthier.

M. Azéma d'Olette (Pyrénées-Orientales) a découvert, il y a quelques années, à 4 kilomètres de cette petite ville, au lieu dit *Canaveilles*, une mine de cuivre qui paraît avoir de l'importance. Cette mine offre un grand nombre de filons que l'on distingue en trois groupes, savoir : 1° le groupe du *Pas-de-Py*, 2° le groupe de *Gallifé*, et 3° le groupe de *Cozanex*. Le premier groupe est le plus considérable : il se compose de trois filons verticaux parallèles de $0^m,50$ à $1^m,30$ de puissance, qui sont formés de quarz blanc au milieu duquel il y a deux bandes de minerai de cuivre d'environ $0^m,12$ d'épaisseur. Les roches que traversent ces filons appartiennent au terrain dit primitif, et sont 1° un granite porphyroïde blanc grisâtre, à grains moyens, empâtant de gros cristaux de feld-spath, 2° des schistes argileux micacés, et 3° un calcaire saccaroïde blanc grisâtre. Les

schistes et le calcaire sont en bancs inclinés de 45° vers l'ouest et reposent sur le granite, et tout ce système est recouvert par le calcaire de transition. Les filons se trouvent dans le granite et le calcaire saccaroïde, mais principalement dans le schiste argileux, surtout au voisinage du granite, où ce schiste devient très quarzeux.

Le minerai que renferment les filons de Canaveilles est un mélange de carbonate de cuivre vert et bleu, de silicate de cuivre, de cuivre pyriteux, de cuivre oxidulé, de cuivre oxidé noir et de fer hydraté, l'hématite; le cuivre pyriteux est abondant dans la profondeur, et le cuivre silicaté et carbonaté domine au contraire vers les affleuremens. Le cuivre silicaté n'ayant pas encore été trouvé en France, j'ai dû m'empresser d'examiner celui de Canaveilles.

La matière siliceuse ne peut pas être exactement séparée de la gangue; après qu'elle a été traitée avec tout le soin possible, elle reste encore mélangée de cuivre carbonaté vert, d'un peu de cuivre carbonaté bleu, de quarz et quelquefois de lamelles calcaires. Elle est amorphe, en morceaux un peu caverneux, d'un beau vert tirant légèrement sur le bleu, à cassure grenue, presque terreuse; dans quelques parties seulement, elle a une structure un peu cristalline, et alors elle est translucide sur les bords. Deux échantillons, dont l'un contenait beaucoup de carbonate de cuivre et l'autre n'en contenait que très peu, ont donné à l'analyse :

Deutoxide de cuivre.......	0,418	0,468
Silice gélatineuse.........	0,260	0,304
Eau.....................	0,235	0,228
Acide carbonique.........	0,037	
Oxide de fer..............	0,025	—
Quarz....................	0,025	0,000
	1,000	1,000

résultats qui conduisent à admettre que la combinaison siliceuse est le silicate $CS^2 + 2Aq$ qui, lorsqu'il est pur, contient :

Deutoxide de cuivre...	0,449
Silice................	0,348
Eau.................	0,203

en remarquant toutefois que, dans plusieurs morceaux, on trouve par l'analyse un excès notable de silice ; mais on s'assure que cette silice excédente est hors de combinaison dans le minerai en traitant celui-ci par la potasse caustique liquide, car alors cette silice se dissout seule et sans que le silicate de cuivre soit attaqué.

On peut d'ailleurs séparer le carbonate de cuivre du silicate sans attaquer celui-ci, au moyen de deux réactifs : l'acide acétique et l'ammoniaque, ou même encore le carbonate d'ammoniaque. L'acide acétique doit être employé à froid, parce qu'à chaud il ferait éprouver au silicate un commencement de décomposition. L'ammoniaque ou son carbonate mis en digestion sur le minerai porphyrisé fait passer sur-le-champ sa couleur au bleu, et il conserve cette couleur après la dessication ; il paraît que l'alcali, sans enlever de cuivre au silicate, lui prend

une certaine quantité d'eau. L'analyse d'un échantillon traité par l'acide acétique et d'un échantillon traité par l'ammoniaque a donné :

Deutoxide de cuivre......	0,376	0,373
Silice gélatineuse.........	0,334	0,294
Eau.....................	0,080	0,206
Sable quarzeux..........	0,210	0,127
	1,000	1,000

Le premier échantillon devait contenir environ 0,04 de silice en excès, et en effet la potasse caustique liquide pouvait lui enlever 0,04 à 0,05 de cette substance. En faisant abstraction du quarz, le second échantillon ne contiendrait que 0,16 d'eau au lieu de 0,203 que renferme le silicate pur. Il n'est pas probable que cette différence tienne à la dessication, elle vient plus probablement de l'action que l'ammoniaque exerce sur le minerai.

Le minerai silicaté de Canaveilles appartient évidemment à l'espèce qui est connue depuis long-temps sous le nom de *kieselmalachite*, et que quelques personnes appellent maintenant *chrysocole*. On a rencontré cette espèce dans plusieurs lieux, et elle est particulièrement abondante en Sibérie. Klaproth et John en ont analysé des morceaux très mélangés de carbonate. M. Kobell a trouvé dans un échantillon pur venant de Bogellosk en Sibérie :

Oxide de cuivre...	0,400	Oxigène	8,07
Silice............	0,360		18,99
Eau.............	0,202		17,96
Quarz..........	0,021		
	0,983		

D'où il a conclu que la formule du minéral est : $\dot{Cu}^3 \dddot{Si}^2 + 6\underline{\dot{H}}$, mais qu'il renferme en mélange une certaine quantité de silice opaline. J'ai analysé aussi le kieselmalachite de Sibérie, et j'ai eu à peu près le même résultat que M. Kobell. L'analyse a donné :

Deutoxide de cuivre...	0,399
Silice...............	0,350
Eau	0,210
Peroxide de fer.......	0,030
Argile...............	0,011
	1,000

L'échantillon venait de l'Oural. Il était compact, assez tendre pour se laisser couper au couteau, à cassure cireuse comme de la calcédoine, translucide sur les bords, d'un beau bleu de ciel tirant au verdâtre ; il donnait une poussière verte. Il y a donc identité entre le minerai de Sibérie et le minerai de Canaveilles.

Il existe auprès de Sommerville, dans le New-Jersey, sur les bords de la rivière Kariton, au lieu dit *Bridgwater Capus Mirus*, un gite de cuivre extrêmement considérable qui n'a pu encore être exploité, mais qui mérite d'attirer l'attention des spéculateurs. Il paraît avoir la plus parfaite analogie avec les mines de cuivre de la

Sibérie ; comme celui-ci, il se trouve dans un grès rouge accompagné de porphyre, et il renferme du cuivre natif, du cuivre oxidulé compact, du cuivre sulfuré, du cuivre carbonaté et du cuivre silicaté. Les deux dernières espèces, sans y être rares, y sont les moins communes. Le cuivre silicaté s'y présente sous trois aspects différens : 1° en enduits minces d'un beau vert, transparens et à cassure vitreuse, adhérens à la surface de morceaux de cuivre natif tuberculeux ; 2° en masses compactes, à cassure conchoïde, mate, grenue ou unie, opaques ou seulement translucides sur les bords, d'un bleu de ciel ou d'un bleu d'émail tirant souvent sur le verdâtre, très tendres et extrêmement légères. Lorsqu'on les met dans de l'eau, au premier instant elles surnagent ; mais bientôt elles absorbent une quantité considérable de ce liquide, elles tombent au fond du vase et elles deviennent transparentes comme l'hydrophane. Elles exhalent sous l'insufflation de l'haleine l'odeur improprement appelée odeur argileuse. 3° Enfin le cuivre silicaté de Sommerville se présente encore en masses compactes, semblables aux précédentes, au premier coup d'œil ; mais qui en diffèrent en ce qu'elles sont beaucoup plus pesantes, d'un bleu plus pâle et plus décidément verdâtre, et aussi en ce qu'elles sont beaucoup plus dures ; il y en a qui rayent le verre, qui ont la cassure unie du silex, et qui peuvent prendre un assez beau poli pour mériter d'être employées dans la bijouterie. Ces masses sont d'ailleurs fréquemment cariées comme la pierre meulière, et l'on y voit les parties dures passer aux parties tendres par gradation. Sous ces trois aspects, le minéral de Sommerville constitue la même espèce, un silicate de cuivre hydreux ;

mais cette espèce y est mêlée avec des proportions variables de silice opaline soluble dans les alcalis et de quarz silex sur lequel ce réactif n'a pas d'action. La variété verte transparente est à peu près pure ; la variété tendre est quelquefois pure aussi, mais elle renferme souvent de la silice opaline ; la variété dure est mélangée de silice opaline et de silex.

L'acide acétique, même bouillant, attaque à peine le silicate de Sommerville. L'ammoniaque et le carbonate d'ammoniaque exaltent beaucoup sa couleur, mais ne lui enlèvent pas de cuivre. L'acide nitrique et l'acide muriatique le dissolvent instantanément sans le secours de la chaleur. Par une calcination modérée, il perd toute son eau et devient noir ; mais si l'on chauffe jusqu'au blanc, il prend une couleur brune, parce que le deutoxide de cuivre perd de l'oxigène et se change en protoxide; il faut avoir égard à cette circonstance quand on veut doser l'eau par perte de poids. Si l'on fait bouillir le minéral porphyrisé avec une dissolution un peu étendue de potasse caustique, il ne change pas d'aspect ; la liqueur se colore légèrement en bleu et tient en dissolution toute la silice opaline qui pouvait se trouver mélangée dans le silicate; mais si, après avoir délayé ce silicate dans de l'eau, on introduit des morceaux de potasse caustique dans le vase, il devient d'un très beau bleu au contact de l'alcali, et en agitant, il se dissout, pour la plus grande partie, et colore la liqueur en un bleu intense, semblable au bleu des dissolutions cuivreuses ammoniacales. Si l'on fait bouillir en employant des morceaux d'alcali en excès, la totalité de la silice se dissout avec une certaine quantité d'oxide de cuivre, et

le résidu, qui est brun, se compose du reste du cuivre, mêlé de quarz et d'oxide de fer.

Un échantillon de la variété tendre, trié avec soin, a donné à l'analyse :

Deutoxide de cuivre...	0,351	oxigène	0,070
Silice.................	0,354		0,184
Oxide de fer et sable..	0,010		
Eau.................	0,285		0,254
	1,000		

D'après ce résultat, il est probable que l'espèce pure est composée de :

Deutoxide de cuivre..	0,374
Silice...............	0,289
Eau...............	0,337
	1,000

nombres qui se déduisent de la formule CS^2+4Aq. Ce serait donc le même silicate que celui de Sibérie et de Canaveilles, mais combiné avec deux fois autant d'eau. La présence d'une si forte proportion d'eau explique le peu de dureté et la grande légèreté du minéral de Sommerville, et peut faire penser qu'une portion de ce liquide s'en sépare dans les temps secs comme des sels efflorescens. Dans la supposition que je viens de faire, l'échantillon analysé devait contenir moins 0,08 de silice opaline à l'état de mélange. L'analyse de la variété dure met d'ailleurs en évidence l'existence de ce mélange. En effet, cette analyse a donné :

Deutoxide de cuivre..........	0,061
Silice soluble dans les alcalis..	0,579
Eau.........................	0,067
Silex.........................	0,289
Oxide de fer.................	0,004
	1,000

et l'on a constaté que la plus grande partie de la silice se dissout dans les alcalis liquides sans que le silicate de cuivre soit altéré.

M. Bowen a analysé un échantillon de silicate de Sommerville, dans lequel il a trouvé :

Deutoxide de cuivre..	0,45275	oxigène	0,0911
Silice................	0,37250		0,1935
Eau..................	0,17000		0,1511
	0,99525		

composition qui se rapproche beaucoup de la composition du kieselmalachite ordinaire. Peut-être les deux espèces existent-elles à Sommerville isolées ou mélangées en diverses proportions.

Selon M. Hess, la Dioptase est composée de :

Deutoxide de cuivre...	0,4510	oxigène	0,0910
Silice................	0,3685		0,1915
Eau..................	0,1152		0,1024
Alumine..............	0,0236		0,0110
Chaux................	0,0339		0,0095
Magnésie.............	0,0022		
	0,9944		

et a par conséquent pour formule $CS^2 + Aq$.

Le silicate de cuivre CS^2 existe donc dans la nature, combiné avec trois proportions d'eau différentes : 1° dans la dioptase, avec une quantité d'eau qui contient autant d'oxigène que l'oxide de cuivre ; 2° dans le kieselmalachite de Sibérie, de Canaveilles, etc., avec une quantité double ; et 3° dans le silicate de Sommerville, avec une quantité quadruple.

A M. Gay-Lussac.

Institution royale, 1er décembre 1832.

Mon cher Monsieur,

J'ai désiré vous écrire une lettre sur l'électro-magnétisme, et je vous prie de l'insérer dans les *Annales de Chimie et de Physique*, si vous pouvez m'accorder cette faveur. Je crains que cette lettre n'occasionne plus de controverses que je ne voudrais; mais les circonstances sont telles que je suis forcé à prendre la plume ; car si je gardais le silence, ce silence serait regardé comme l'aveu d'une erreur, non-seulement sous un point de vue philosophique, mais encore sous un point de vue moral, et dans une occasion où je me crois exempt de ces deux sortes d'erreur.

Vous comprenez sans doute que je veux parler du Mémoire de MM. Nobili et Antenori. Je vous écris, parce que vous avez jugé assez bien de la matière pour

insérer mon Mémoire dans votre excellent et véritablement philosophique journal, et parce que, y ayant inséré aussi le Mémoire de MM. Nobili et Antenori, tout ce qui a été écrit sur ce sujet se trouve renfermé dans les *Annales*. Je puis donc espérer que vous ne me refuserez pas ce que je viens vous demander ici.

Le 24 novembre 1831, mon premier Mémoire fut lu à la Société Royale, c'est celui que vous m'avez fait l'honneur d'insérer dans les *Annales* du mois de mai 1832 (p. 5-69). Ce Mémoire fut la première annonce que je fis de mes travaux sur l'électricité. Le 18 décembre 1831, j'écrivis une lettre à mon ami M. Hachette, qui me fit l'honneur d'en donner communication à l'Académie des Sciences, le 26 du même mois (1). Cette lettre fut aussi insérée dans le numéro des *Annales* de décembre 1831 (p. 402). La seconde série de mes recherches, qui date du 21 décembre 1831, fut lue à la Société Royale, le 12 janvier 1832, et trouva place dans les *Annales* du mois de juin 1832 (p. 113-162). Ce sont là les seules publications (excepté quelques notes jointes à des Mémoires dus à d'autres auteurs) que j'aie faites jusqu'à présent sur cette matière; et tout cela a été écrit et lu antérieurement à quoi que ce soit d'un autre savant quelconque.

Pendant ce temps, la lettre que j'adressai à M. Hachette, et que vous m'aviez fait l'honneur d'insérer dans les *Annales*, avait attiré l'attention de MM. Nobili et Antenori, et ces savans laborieux publièrent un

---

(1) D'après le compte rendu de cette séance qu'a donné le *Lycée*, au n° 35.

Mémoire dont la date remonte au 31 janvier 1832, et qui est en conséquence postérieur à tous mes écrits. Ce Mémoire a obtenu une place dans les *Annales* du mois de décembre 1831 (p. 412-430). Un second Mémoire, intitulé : *Nouvelles expériences électro-magnétiques*, par les mêmes savans, et daté du 24 mars 1832, a aussi paru et a été inséré dans les *Annales* de juillet (p. 280-304).

Je crains que la lettre que j'écrivis à M. Hachette, et que, dans sa bienveillance pour moi, il me fit l'honneur de lire à l'Académie des Sciences, ne soit devenue une source de malentendus et d'erreurs, et n'ait eu pour résultat de nuire à la cause de la vérité philosophique, bien loin de la servir. Et cependant je ne sais comment je dois expliquer ce point, et rétablir les choses à leur vraie place, sans avoir l'air de me plaindre en quelque sorte de MM. Nobili et Antenori, ce qui est pour moi une chose on ne peut plus désagréable. J'honore ces messieurs pour tout ce qu'ils ont fait, non-seulement pour l'électricité, mais encore pour la science en général; et, si ce n'était que le contenu de leurs Mémoires m'oblige à parler et me place dans l'alternative ou d'admettre ou de nier l'exactitude de leurs assertions, j'aurais mis de côté les erreurs scientifiques que je crois qu'ils renferment, laissant à d'autres le soin de les relever. Ces savans n'avaient eu malheureusement d'autre connaissance de mes recherches que par la courte lettre que j'adressai à M. Hachette, et, ne se souciant pas de recourir à mes Mémoires (quoique, ce me semble, ils eussent dû le faire dans cette circonstance), ils se sont mépris tout d'abord sur le sens d'une phrase qui se rap-

porte aux belles observations de M. Arago, et ils ont prétendu que je n'avais pas fait auparavant ce qu'ils supposent avoir fait eux-mêmes, et finalement ils avancent ce qui me paraît être de fausses idées sur les courans magnéto-électriques, et donnent ces idées comme des *corrections* des miennes, lesquelles n'étaient pas encore parvenues sous leurs yeux.

D'abord, qu'il me soit permis de rectifier ce que je regarde comme la méprise la plus grave de toutes, la fausse interprétation donnée à mes paroles; car il eût été facile de relever avec le temps les erreurs commises dans les expériences.

MM. Nobili et Antenori disent (p. 428 des *Annales*, tom. XLVIII) : « M. Faraday considère le magnétisme de « rotation de M. Arago comme entièrement lié au phé- « nomène qu'il a découvert il y a dix ans. *Il reconnut* « ALORS, *comme le dit la notice*, *que*, *par la rotation* « *d'un disque métallique sous l'influence d'un aimant*, « *on peut donner naissance dans la direction des rayons* « *de ce disque*, *à des courans électriques en quantité* « *assez considérable pour que ce disque devienne une* « *nouvelle machine électrique*. Nous ignorons entière- « ment comment M. Faraday a reconnu ce fait, et nous « ne savons pas comment un résultat de cette nature « *a pu rester* SI LONG-TEMPS *généralement ignoré*, *et*, « *pour ainsi dire*, OUBLIÉ dans les mains de l'auteur de « la découverte ; du reste, etc. »

Maintenant, *je n'ai jamais dit* ce que MM. Nobili et Antenori m'imputent ici. Dans ma lettre à M. Hachette, citée en tête de la notice, je donnai un court exposé de ce que j'avais récemment découvert et lu à la Société

Royale, le 24 du mois précédent. Cette notice se trouve à la page 402 du même numéro des *Annales*, et on y lit : « La quatrième partie du Mémoire traite de l'expé-
« rience aussi curieuse qu'extraordinaire de M. Arago, la-
« quelle consiste, comme on sait, à faire tourner un dis-
« que métallique sous l'influence d'un aimant. M. Fara-
« day considère le phénomène qui se manifeste dans cette
« expérience comme *intimement lié* à celui de la rotation
« magnétique qu'il a eu le bonheur de trouver il y a
« dix ans. *Il a reconnu que*, *par la rotation* du disque
« métallique sous l'influence d'un aimant, *on peut* for-
« mer, dans la direction des rayons de ce disque, des cou-
« rans électriques en nombre assez considérable pour que
« le disque devienne une nouvelle machine électrique. »

Je n'ai jamais dit, ou je n'ai jamais eu l'intention de dire que j'avais obtenu ces courans électriques par la rotation d'un disque métallique, à une époque plus reculée que la date du Mémoire que j'étais en train d'écrire ; mais j'ai dit que l'effet extraordinaire découvert par M. Arago était lié dans sa nature avec la rotation électro-magnétique, que j'avais découverte plusieurs années auparavant, car tous les deux sont dus à une action tangentielle ; et je dis que, par la rotation d'un disque près d'un aimant, je pourrais (maintenant) faire que des courans d'électricité s'échapperaient ou tendraient à s'échapper dans la direction des rayons, constituant ainsi le disque d'une nouvelle machine électrique ; et cela, je pense, est tout-à-fait prouvé dans la partie du Mémoire dont je donnai un aperçu : on peut le voir à la page 65-118 du tome L des *Annales*.

J'ai le plus ardent désir de voir relever cette erreur,

parce que j'ai toujours admiré la prudence et la réserve philosophique de M. Arago, en résistant à la tentation de donner une théorie de l'effet qu'il avait découvert, tant qu'il ne put pas en découvrir une qui s'y appliquât entièrement, et en refusant son assentiment aux imparfaites théories des autres. Tout en l'admirant, j'adoptai sa réserve à cet égard, et peut-être, par là même, j'avais les yeux ouverts pour reconnaître la vérité, dès qu'elle se présenterait.

Arrivons maintenant à ce qui touche la philosophie de mes écrits. Mon Mémoire du 24 novembre 1831 contient, dans sa quatrième partie, mon opinion sur la cause du phénomène de M. Arago; opinion que, encore aujourd'hui, je ne vois aucune raison de changer. MM. Nobili et Antenori, dans leurs écrits du 31 janvier et du 24 mars 1832, prétendent relever certaines erreurs de mon fait, et donnent des développemens étendus sur les phénomènes magnéto-électriques. Je n'ai nullement remarqué que les écrits de ces savans ajoutent un seul fait à ceux que contiennent mes Mémoires, si ce n'est qu'ils font mention de l'étincelle obtenue par l'aimant ordinaire; résultat que j'avais obtenu moi-même auparavant, mais seulement au moyen de l'électro-aimant. D'un autre côté, je pense que les Mémoires de ces messieurs contiennent des idées erronées sur la nature des courans magnéto-électriques, et qu'ils se méprennent sur l'action et la direction de ces courans dans le disque tournant d'Arago. Ces savans disent : « *Nous avons récemment* « *vérifié, étendu, peut-être rectifié dans quelques* « *parties les résultats du physicien anglais, etc.* » (*Ann.*, p. 281, t. L.) Et ensuite, à la page 298, d'après

ce qu'ils pouvaient *supposer* être mes idées (car quoiqu'elles eussent été lues, et qu'elles soient maintenant publiées, ils n'avaient pas jugé à propos de les consulter) ils disent : « Nous avons déjà dit notre avis « sur cette idée ; mais si, dès le commencement de nos « recherches, elle ne nous sembla pas pouvoir facile- « ment se concilier avec la nature des courans découverts « par M. Faraday même, qu'en dirons-nous après « toutes les nouvelles observations qu'il nous est arrivé « de faire pendant la continuation de nos recherches? « Nous dirons qu'on avait dans le galvanomètre le juge « compétent, et que c'était à lui à résoudre la question. »

Avec le plus grand désir de me voir repris quand je suis dans l'erreur, il m'est cependant impossible de découvrir dans les écrits de ces messieurs aucune rectification dont je puisse faire mon profit ; mais j'admets entièrement la compétence du galvanomètre, et je procéderai aussi brièvement que possible à soumettre à son jugement nos idées différentes, en ce qui touche le phénomène d'Arago ; et je suis si satisfait présentement des faits et des résultats consignés dans les Mémoires que j'ai publiés (quoique je pusse faire des changemens dans quelques-unes de leurs parties, si j'avais à les écrire de nouveau) que je n'aurai nul besoin de renvoyer à des expériences qu'ils ne renferment pas.

Ce n'est pas mon intention de m'étendre davantage sur le premier Mémoire des savans italiens. J'ai fait des notes de correction à une traduction anglaise qui a paru dans le *Philosophical Magazine* ; j'ai eu l'honneur d'en envoyer quelques exemplaires à vous et aux auteurs. J'ai maintenant en vue de comparer la seconde partie de

leurs écrits avec la quatrième partie de mon premier Mémoire et avec quelques parties des autres Mémoires, comme jetant du jour sur les principes généraux. Les deux écrits ont pour but de donner une explication du phénomène d'Arago, et tous deux se trouvent heureusement dans le cinquantième tome des *Annales*, de façon qu'il est facile de s'y reporter. Je renverrai à mes Mémoires par les nombres indiqués ainsi (F. 114), et aux écrits de MM. Nobili et Antenori par la seule indication de la page des *Annales*.

A la page 281, après quelques remarques générales, on lit : « Nous avons récemment vérifié, étendu, peut-« être rectifié dans quelques parties les résultats du phy-« sicien anglais ; *nous avons dit alors* que le magnétisme « de rotation trouvait un véritable point d'appui dans « les nouveaux faits de M. Faraday, et que par consé-« quent la théorie de ce magnétisme *nous paraissait* à « présent tellement avancée, qu'elle méritait bien qu'on « entreprît enfin de développer les principes physiques « dont elle dépend. *L'écrit que nous faisons paraître* « *est destiné à remplir ce vide, etc.* » Je ferai seulement remarquer, à ce sujet, que, tout juste quatre mois auparavant, le Mémoire que je lus à la Société Royale avait dit la même chose, et avait donné ce qui deviendra, je l'espère, un exposé exact et vrai de la philosophie de l'effet dont il s'agit (F. 4-80).

A la page 282, on lit : « Nous avons déjà signalé ces courans dans nos premières recherches, c'est-à-dire dans le premier écrit qui fut inséré dans le numéro de décembre (p. 412); mais j'avais « déjà parlé de ces courans » quatre mois auparavant (F. 90).

A la page 283, se trouvent décrits « les explorateurs ou sondes galvanométriques, » lesquels ne sont que ce que j'avais décrit auparavant, et désigné sous le nom de *collecteur* ou *conducteur*. (F. 86, etc.)

Au commencement de l'investigation de l'état du disque tournant d'Arago dans le voisinage d'un aimant, on choisit deux positions relatives de la plaque et de l'aimant : l'une appelée (p. 284) « *disposition centrale* », où le pôle magnétique se place verticalement sur le centre du disque; l'autre (p. 285) « *disposition excentrique*, » dans laquelle l'aimant agit en dehors de ce point.

Eu égard à la *disposition centrale*, on lit (p. 284) : « En ce cas, l'aimant agissant sur le centre du disque, « les *sondes* ne transmettent au galvanomètre aucun « signe de courant, *quelque part qu'elles soient pla-* « *cées*; et si on remarque par hasard de petites dévia- « tions, ce n'est que par défaut de centralisation; de « sorte qu'on n'a qu'à *corriger ce défaut* pour voir dis- « paraître aussitôt tous les signes de source équivoque, etc. « Effectivement, qu'arrive-t-il à une spirale électro- « dynamique qui tourne tout autour de son propre « centre, toujours en face du même pôle magnétique? « *Rien absolument*. C'est une *circonstance indifférente* « que celle de tourner. La formation des courans *tient à* « *une tout autre condition*, car ils *ne se manifestent* que « dans le moment qu'on *approche* ou qu'on *éloigne* les « spirales des aimans. Tant que les spirales *demeurent* « *en présence*, qu'elles se *meuvent ou non*, il n'y a « *point de courant*; de la même manière qu'il *n'y en a* « *pas* dans le cas de rotation centrale où les points du « disque restent constamment à une même distance du

« pôle magnétique, en renouvelant ainsi la combinaison
« de présence continuée, à laquelle les *nouvelles lois*
« des courans de M. Faraday N'ASSIGNENT *aucun effet.* »

Cette assertion est tellement erronée dans chacune de ses parties, que j'ai été obligé de la citer dans toute son étendue. En premier lieu, des courans d'électricité *tendent bien* à se former dans le disque tournant, dans le cas de « disposition centrale, » ainsi que dans tout autre cas (F. 149-156); mais leur direction est du centre à la circonférence, ou *vice versâ*, et c'est à ces parties qu'on devrait appliquer les collecteurs. C'est précisément le cas qui fait du disque tournant une nouvelle machine électrique (F. 154), et c'est sur ce point que MM. Nobili et Antenori se sont tout-à-fait trompés dans leurs deux Mémoires. Cette erreur se retrouve dans tout le courant du Mémoire que je compare en ce moment avec mon premier écrit; et, sauf erreur, voici, à mon avis, dans toutes ses parties la théorie du phénomène d'Arago donnée dans ce Mémoire.

On trouve à la page 284 qu'il n'arrive *absolument rien* lorsqu'une hélice tourne sur son axe concentriquement avec un pôle magnétique, et que la circonstance de la rotation est indifférente. J'ose dire, quoique je n'aie point fait des expériences, qu'un courant électrique tendra à passer transversalement à l'hélice, et que la circonstance de sa rotation, au lieu d'être indifférente, renferme dans ces cas la seule condition essentielle exigée pour produire les courans. L'hélice, en effet, peut être considérée comme analogue à un cylindre qui occuperait sa place, si ce n'était qu'elle n'est nullement aussi bonne, parce qu'elle se trouve coupée en un long fil en-

roulé. L'hélice peut aussi être considérée comme un simple fil qui serait placé en un lieu quelconque occupé par ce cylindre, et j'ai montré que ceux-ci produisent des courans dans leur état de rotation, s'ils touchent par leurs extrémités opposées à un galvanomètre.

Il est dit, à la page 284, que la formation des courans « tient à une *tout autre condition*, car ils ne se mani-« festent que dans le moment qu'on approche ou qu'on « éloigne les spirales des aimans; tant que les spirales « demeurent en présence, qu'elles se meuvent ou non, « *il n'y a point de courant*, de la même manière qu'il « n'y en a pas dans le cas de *rotation centrale*, etc. » Maintenant, dans mon premier écrit j'ai montré que la condition essentielle était, non l'approche ou l'éloignement, mais simplement que le métal qui se mouvait coupât les courbes magnétiques (F. 101, 116, 118, etc.); et qu'en conséquence, toutes choses égales d'ailleurs, le mouvement sans changement de distance est le plus effectif et le plus puissant moyen d'obtenir le courant, au lieu d'être la condition dans laquelle rien absolument n'arrive. Dans mon second écrit, *je prouvai* que le mouvement à travers les courbes magnétiques était la seule condition nécessaire (F. 217); et que, loin que l'éloignement ou le rapprochement fût nécessaire, l'on produirait les courans par l'aimant lui-même en le tirant seulement dans sa propre direction (F. 220).

Finalement, en parlant de cette « disposition centrale, » et de l'absence supposée d'effet, lorsque « les points du disque restent constamment à une même distance du pôle magnétique, » MM. Nobili et Antenori disent (p. 285) : « En renouvelant ainsi la combinaison

de la présence continue à laquelle les *nouvelles lois* des courans de M. Faraday *n'assignent aucun effet*; » et puis ont lit dans une note : « Ces lois se réduisent à trois, » qui sont spécifiées, d'abord pleinement et dans une forme plus resserrée, comme il suit : « 1re LOI. Pendant le rapprochement : courant produit contraire au courant producteur ; répulsion entre les deux systèmes. 2e LOI. La distance ne variant pas. Point d'effet. 3e LOI. Pendant l'éloignement. Courant reproduit dans la même direction que le courant producteur. Attraction entre les deux systèmes. »

Je n'ai jamais donné moi-même ceci comme les simples lois qui gouvernent la production des courans que je fus assez heureux pour découvrir; et je ne comprends pas davantage que MM. Nobili et Antenori disent ici que ce sont *mes* LOIS, quoiqu'à la page 282 une de ces lois soit ainsi appelée. Mais je décrivis ces trois cas à la fois dans mon premier Mémoire (F. 26, 39, 53), ainsi que dans la Notice, c'est-à-dire dans ma Lettre à M. Hachette, comme les effets que j'avais observés. Il a été démontré par ce que j'ai déjà dit, que ce ne sont pas les lois de l'action de l'électricité magnétique, car le simple fait d'obtenir des courans d'électricité au moyen de la révolution d'un cylindre (F. 219) ou d'un disque (F. 218), lié à un aimant, ou de l'aimant lui-même (F. 220), contredit chacune de ces lois. UNE DE CES LOIS, qui renferme la totalité des effets, est donnée dans mon Mémoire (F. 114, 116, etc.), et elle exprime simplement la *direction* dans laquelle le corps mouvant conducteur *couperait* les courbes magnétiques. Cette loi de direction étant donnée, je m'efforçai de récapituler le tout en général

(F. 118) dans les termes que je vais répéter ici : « Tous « ces résultats font voir que l'induction des courans « électriques est excitée circulairement par une *résul-* « *tante magnétique* ou *axe de puissance*, tout de même « que le magnétisme circulaire dépend d'un courant « électrique, et est représenté (*exhibited or excited*) « par lui. »

J'ai voulu citer dans toute son étendue ce passage des savans italiens, parce qu'il contient presque toutes nos différences, quant aux faits et aux idées qui concernent cette partie du sujet. Ayant ainsi fait voir toutes les erreurs que ce passage renferme, on me permettra d'être plus concis, en montrant, *à l'aide du galvanomètre*, les erreurs qui, en étant découlées, se trouvent répandues dans tout le reste du Mémoire. Il est, en vérité, très curieux de remarquer comment, avec des indications galvanométriques généralement correctes, ces savans se sont laissés égarer sous l'influence d'idées arrêtées d'avance. Par exemple, à la page 287-288, et dans la fig. 11, pl. III, on voit le résultat d'un examen, par le galvanomètre, des courans dans un disque tournant ; ces courans sont représentés, presque correctement à l'aide de flèches ; et néanmoins les *deux conséquences* qu'on en a tirées s'accordent avec la théorie énoncée, et sont diamétralement opposées aux faits.

« L'une de ces conséquences (p. 287) ressort de « l'inspection immédiate des flèches qui marquent les « courans dans les deux régions du disque (fig. 11) et « c'est que *sur les parties qui entrent, il se développe* « *un système de courans contraires à celui qui se pro-* « *duit de l'autre côté.* L'autre conséquence, on l'ob-

« tient en comparant les courans produits sur le disque
« avec les courans de la cause productrice, et c'est que
« *sur les parties qui entrent, la direction des courans*
« *est contraire à celle des courans producteurs, tandis*
« *que de l'autre côté il y a identité de direction dans*
« *les deux systèmes.* »

Mais j'ai montré, dans mon premier Mémoire (F. 119), « que lorsqu'un morceau de métal passe ou devant un simple pôle ou entre les pôles opposés d'un aimant, ou près de pôles électro-magnétiques, soit ferrugineux ou non, on obtient des courans électriques à travers le métal transversalement à la direction du mouvement. Ce fait est prouvé au moyen de fils (F. 109), de plaques (F. 101) et de disques (F. 92, etc.), et, dans tous les cas, le courant électrique était dans *la même direction*, soit que le métal s'approchât ou s'éloignât de l'aimant, pourvu que la direction de ses mouvemens ne changeât point. Dans le disque tournant d'Arago, l'électricité, que dans une infinité d'expériences je pus tirer d'une de ces parties, s'accorda toujours avec ces résultats (F. 92, 95, 96) et conséquemment (F. 119, etc.) je les ai récapitulés dans une courte description, comme cela se présente dans le disque d'Arago, établissant surtout (F. 123) que les courans produits près ou sous les pôles sont déchargés ou retournent dans les parties du métal situées de chaque côté de la place du pôle et plus éloignées de cette même place, là où l'induction magnétique est nécessairement plus faible. »

J'ai représenté cet état de choses sous une forme générale dans la figure ij jointe au mémoire, que j'ai fait correspondre aussi bien que je l'ai pu quant aux flèches, à la

désignation des parties, etc., etc., avec la fig. 11, pl. III du Mémoire des savans italiens. Je vais maintenant faire voir comment elle s'accorde avec les résultats galvanométriques obtenus par ces savans, ainsi qu'avec leurs *conclusions*.

Eu égard aux résultats galvanométriques, ma figure pourrait servir en place de la leur, sans occasionner aucune différence ; et je n'ai pas la moindre raison de dire qu'ils sont inexacts. Relativement à « l'une de ces con-« séquences qui ressort de l'inspection immédiate des « flèches qui marquent les courans dans les deux régions « du disque, » ou de tout autre examen attentif et expérimental, on voit que les courans *n*, *n*, *n*, en entrant, au lieu d'être dans *une direction contraire* à ceux qui sont dans les parties *s*, *s*, *s*, qui s'écartent, suivent exactement la même direction ; c'est-à-dire que, quant au mouvement général, près du pôle ils vont de haut en bas, ou de la circonférence vers le centre, transversalement aux lignes que les diverses parties décrivent dans leur cours ; et à une grande distance (F. 92) de chaque côté du pôle, ils sont dans la direction contraire. A mesure qu'une partie de la ligne décrite par un point est plus voisine du pôle, un courant la traverse, commence et s'accroît en intensité jusqu'à ce qu'il parvienne à la plus courte distance, ou un peu au-delà, à cause que le temps entre dans cet effet comme un élément. Ensuite à cause de la distance, le courant diminue en intensité sans avoir jamais changé sa direction relative à sa propre course. C'est seulement quand elle est arrivée aux parties les plus éloignées où l'électricité excitée se décharge, qu'un courant se manifeste dans la direction *opposée*, ou plus ou moins oblique. Je crois qu'il est

tout-à-fait inutile de parler du changement partiel dans la direction des courans à travers les parties les plus rapprochées du centre ou de la circonférence ; les deux ou trois courbes que j'ai grossièrement tracées montreront dans quelles directions s'opèrent ces changemens.

La seconde conséquence qui ressort du Mémoire des savans italiens (p. 288) est que, « sur les parties qui « entrent, la direction des courans est contraire à celle « des courans producteurs, » (c'est-à-dire ceux qui sont considérés comme existant dans l'aimant) ; « tandis que, « de l'autre côté, il y a identité de direction dans les « deux systèmes. » Cette assertion est exactement le contraire de la réalité (F. 117). Au moyen des flèches (fig. II et fig. I), j'ai indiqué la direction des courans dans le pôle magnétique ; et c'est la même que la direction donnée par MM. Nobili et Antenori, dans la fig. I, pl. III. Mais ma figure ii, ainsi que les indications du galvanomètre, montrent évidemment que les parties entrantes *n*, *n*, *n*, en approchant de l'aimant, ont des courans qui passent à travers dans la *même* direction que le courant dans ce côté du pôle de l'aimant ; et que les parties qui s'éloignent *s*, *s*, *s* ont des courans qui suivent une direction contraire de ceux qu'on suppose exister dans le côté du pôle magnétique dont ils s'écartent.

Je m'imagine, mais je ne suis pas tout-à-fait sûr, que MM. Nobili et Antenori supposent que des courans circulaires sont excités dans la partie métal voisine du pôle, de la même manière et absolument comme ceux qui se forment dans l'hélice, quand on l'approche d'un aimant, et que lorsque cette partie du disque s'éloigne, les courans circulaires sont en quelque façon renversés, comme cela

arrive dans l'hélice lorsqu'elle s'écarte de l'aimant. Un passage de leur premier écrit et un autre à la fin de la page 284 paraissent impliquer que telle est leur idée. Cette idée me vint il y a plus d'un an ; mais je vis bientôt, après de nombreuses expériences (je viens d'en citer quelques-unes), qu'elle n'était nullement satisfaisante ; et lorsque j'eus vérifié que l'action de l'hélice, en se rapprochant et en s'éloignant du pôle, s'expliquait entièrement (F. 42) par la loi (F. 114), je fus forcé d'abandonner mes idées antérieures.

Le Mémoire continue ensuite (p. 288) à expliquer les phénomènes du disque tournant d'Arago ; mais après avoir fait remarquer que la théorie est en général basée sur deux conclusions qui sont le contraire de la réalité, il ne sera pas nécessaire d'en faire un examen minutieux. Il n'est pas possible qu'elle puisse représenter les phénomènes avec exactitude. Ceux qui sont curieux de connaître le véritable état de choses, seront à même de décider, à l'aide d'un petit nombre d'expériences, si les idées que j'ai publiées dans l'écrit qui annonça le premier la découverte de ces courans sont vraies, ou si les savans italiens ont eu raison de déclarer que j'étais dans l'erreur, et ont publié des idées plus justes sur ce sujet.

Tout le monde sait que, lorsque M. Arago publia sa remarquable découverte, il dit que l'action du disque sur l'aimant pouvait se résoudre en trois forces : la PREMIÈRE, perpendiculaire au disque, et il trouva que celle-ci était répulsive ; la SECONDE, horizontale et perpendiculaire au plan vertical renfermant le rayon au-dessous du pôle magnétique ; celle-ci est une force tangentielle, et occasionne la rotation du pôle avec le métal ;

la TROISIÈME est horizontale et parallèle au même rayon ; à un certain point vers la circonférence, elle devient nulle ; mais plus rapprochée du centre, elle tend à pousser le pôle vers le centre, et plus près de la circonférence, elle tend à l'écarter du centre.

A la page 289, MM. Nobili et Antenori donnent l'explication de la première de ces forces. Comme nous l'avons déjà dit, ces savans considèrent les parties voisines de l'aimant comme ayant des courans contraires à ceux qui se trouvent à côté du pôle dont ils approchent, et en conséquence ils sont répulsifs, et ils considèrent les parties qui s'éloignent comme ayant des courans identiques en direction avec ceux qui sont à côté de l'aimant dont ils s'éloignent, et en conséquence ces parties sont attractives. La somme de chacune de ces forces diverses est égale l'une à l'autre ; mais en ce qui concerne l'aiguille ou l'aimant, cette distribution n'est pas la même, « les forces répulsives étant les plus « proches, envahissent le disque jusque sous l'aiguille, « et obtiennent ainsi la prépondérance sur l'action des « forces contraires qui s'exerce plus obliquement et de « plus loin. En somme, ce n'est qu'une partie des forces « répulsives qui est balancée par les forces attractives ; « le reste ne trouve aucune opposition, et c'est ce reste « qui produit l'effet. »

Mais j'ai démontré dans cette lettre que les courans, dans les parties qui s'approchent ou s'éloignent, sont exactement le contraire de ce que supposent les savans italiens ; et qu'en conséquence, là où ils attendent de l'attraction, ils auront de la répulsion, et là où de la répulsion, de l'attraction ; de sorte que, suivant leur

opinion, corrigée par l'expérience, le résultat devrait être de *l'attraction* au lieu de *la répulsion*. Mais M. Arago a raison de dire que c'est de la répulsion ; et, en conséquence, la théorie de l'effet donné ne peut pas être la vraie.

On trouvera dans mon premier Mémoire mes vues sur l'effet dont il s'agit. J'ai examiné s'il serait possible ou probable (F. 125) que le temps fût un élément nécessaire pour le développement du plus grand courant dans le métal. Dans ce cas, la résultante de toutes les forces serait en avant de l'aimant, lorsque c'est la plaque qui tourne ; ou en arrière, quand c'est l'aimant que l'on fait tourner ; et une ligne qui joindrait cette résultante avec le pôle, serait oblique au plan de mouvement ; alors la force dirigée suivant cette ligne peut se résoudre en deux autres, l'une parallèle, l'autre perpendiculaire au plan de mouvement ou de rotation ; celle-ci serait une force répulsive, produisant un effet analogue à celui qui a été remarqué par M. Arago.

La seconde force est celle qui fait que l'aimant et le disque se suivent mutuellement. En nous reportant à la page 290, fig. I ou II (on peut se servir aussi de ma figure II), on lit : « Il existe en *s*, *s*, *s* des forces d'at-« traction vers lesquelles il (l'aimant) est attiré, et il y « a en *n*, *n*, *n* des forces répulsives qui le poussent vers ce « même côté. » En conséquence, l'aimant se meut après ou avec le métal ; mais les courans, et conséquemment les forces, sont justement le contraire de ce qu'on a supposé, comme je viens de le montrer. L'aimant et le disque devraient donc se mouvoir dans des directions opposées, si les forces agissaient de la manière que l'on

suppose. Cependant, comme ils ne se meuvent pas par le fait dans des directions opposées, il est évident que la théorie qui explique leur mouvement, en renversant les faits, doit être elle-même erronée.

La troisième force est celle qui tend à transporter le pôle magnétique ou vers le centre ou vers la circonférence, de chaque côté d'un point neutre situé sur le rayon au-dessus duquel se trouve l'aimant ; cet effet est décrit à la page 281, et dans une figure (4) qui accompagne le Mémoire, et que je crois tout-à-fait correcte. Le Mémoire continue à expliquer cet effet en se reportant à la force répulsive admise (p. 289) pour rendre compte du premier effet qu'a observé M. Arago : à savoir, la répulsion verticale du disque ; et supposant que cette force répulsive soit répandue sur une certaine étendue du disque sous l'aimant, on établit (p. 292, fig. v) que si le pôle est situé fort près de la circonférence, la portion du corps d'où émane cette force est diminuée, étant coupée par la circonférence elle-même ; et conséquemment les parties les plus voisines du centre sont plus puissantes et poussent le pôle en dehors ; tandis que si le pôle est placé fort près du centre, l'étendue d'où émane cette force dépassera le centre, et comme cette partie excédante est considérée, quoiqu'à tort, comme inactive, alors la portion qui se trouve vers la circonférence est plus puissante, et pousse le pôle vers le centre.

Il se présente une ou deux petites objections à cette opinion, mais elles ne sont rien, pour ainsi dire, en comparaison de celle qui s'élève, quand on se rappelle que, conformément aux propres idées de l'auteur sur les actions des courans, l'erreur dans la direction de ceux

qui sont excités près du pôle, nous oblige à substituer l'*attraction* à la *répulsion*, comme je l'ai fait voir en parlant de la première de ces forces : en conséquence, tous les mouvemens qui se lient à la troisième force devraient être dans la direction contraire à ceux qui se présentent actuellement; et la théorie qui, quand elle est corrigée par des expériences faites avec le galvanomètre, indique de tels mouvemens, doit être abandonnée.

A la page 292, je trouve que le Mémoire renvoie à la « IIe loi » de M. Faraday. Comme je l'ai déjà dit, je ne donnai jamais ces trois assertions comme des lois. Je regrette beaucoup, en vérité, qu'une lettre qui ne fut jamais destinée à donner des détails minutieux, mais seulement quelques faits recueillis à la hâte parmi des centaines de faits décrits auparavant dans le Mémoire lu à la Société Royale; je regrette, dis-je, que cette lettre, que je ne pensais jamais voir imprimer, ait pu induire en erreur les savans italiens. Mais cependant, après avoir examiné de nouveau tous les faits, je ne vois nullement que je doive être responsable de l'erreur qu'ils ont commise, comme ayant avancé des résultats erronés, ou, quant à ce qui concerne le Mémoire, pour n'avoir pas donné au monde scientifique les détails les plus complets aussitôt que cela m'a été possible.

Je n'ai pas encore publié mes idées sur la cause de la troisième force signalée par M. Arago; mais comme les savans italiens, en donnant les hypothèses que j'ai justement regardées comme inexactes, disent (p. 293) : « En effet, « quelle autre hypothèse pourrait concilier la *verticalité* « que l'aiguille conserve dans les deux positions n, s, « n'', s'' (4e fig. avec l'autre fait de la répulsion de bas

« en haut qui soulève l'aiguille dans la seconde posi- « tion s'', n''? » Je suis tenté d'en offrir un autre à cette place, en prévenant toutefois que les directions et les formes que je pourrais tracer comme celles des courans magnéto-électriques excités, doivent être considérées seulement comme des approximations générales.

Si un morceau de métal suffisamment large pour contenir, sans les briser aucunement, tous les courans qui peuvent être excités dans toute son étendue par un pôle magnétique placé au-dessus de lui, se meut dans une direction rectiligne sous le pôle, alors un courant électrique traversera la direction de son mouvement dans les parties du voisinage immédiat du pôle, et retournera dans la direction opposée de chaque côté dans les parties qui, se trouvant plus éloignées du pôle, sont sujettes à une force inductive plus faible; ainsi le courant sera complété ou déchargé (voyez la figure 111). Soit *ABCD* représentant un morceau de cuivre se mouvant dans la direction de la flèche *E*, et *N* le bout nord de l'aimant placé au-dessus, alors des courans d'électricité seront produits dans le morceau de métal, et quoiqu'ils s'étendent, sans aucun doute, de la partie au-dessous du pôle à une grande distance à l'entour (F. 92), et qu'à la fois ils diminuent d'intensité et changent de direction en s'éloignant de cette partie, cependant les deux cercles peuvent servir à représenter la résultante de ces courans; et il sera évident que le point de l'action la plus intense est là où ils se touchent, et immédiatement sous le pôle magnétique, ou à cause du temps exigé un peu en avant. De là, cette portion des forces qui agit parallèlement au plan du métal, portera le pôle en avant dans la direc-

tion de la flèche *E*, parce que les forces sont également puissantes du côté *AB* du pôle, que du côté *CD*; et cette portion qui, à cause du temps nécessaire pour la production des courans excités est perpendiculaire à la direction du métal, sera, comme nous l'avons déjà dit, répulsive, et tendra à pousser le pôle en dessus ou en dehors.

Mais supposons qu'en place de ce métal qui se meut dans une direction *rectiligne*, on substitue un disque circulaire tournant sur son axe, et d'abord considérons le cas du pôle magnétique placé sur son centre (fig. IV), il n'y a alors aucune production des courans électriques, non parce qu'ils ne tendent pas à être produits, car j'ai déjà dit dans cette lettre, et démontré dans mes Mémoires (F. 149, 156, 217), qu'au commencement où le disque se meut, les courans sont aussi prêts à se mouvoir, mais parce qu'ils tendent à se former dans la direction des rayons de la circonférence au centre; et comme toutes les parties sont également influencées, aucune d'elles n'ayant un excès de puissance sur l'autre, et toutes étant distantes également du centre, aucune décharge ne peut avoir lieu, et en conséquence aucun courant ne peut se développer. Comme aucun *courant* ne peut exister, aucun effet dépendant de l'action d'un courant sur le pôle ne peut se produire, et là donc il n'y a ni *révolution*, ni répulsion de l'aimant. De là, la cause de la *verticalité sans répulsion* qui a lieu à cette place.

Considérons maintenant le cas où le pôle de l'aimant, au lieu d'être placé au-dessus du centre du métal, est à l'un de ses côtés comme en *N*, figure V. La tendance à former des courans électriques est due au mouvement

des parties du disque *à travers* les courbes magnétiques (F. 116, 217), et lorsque ces courbes sont d'intensité égale, les courans électriques s'accroissent en force, en proportion de l'augmentation de la vitesse avec laquelle se meuvent les parties du disque qui coupent les courbes magnétiques (F. 258). Traçons maintenant un cercle *ab* autour d'un pôle magnétique, comme centre, et il représentera la projection des courbes magnétiques d'*intensité égale* sur le disque; *a* et *b* seront les points du rayon qui passe immédiatement sous le pôle, situés à une égale distance du pôle; mais comme la partie *a* passe sous le pôle avec une vitesse beaucoup plus grande que la partie *b*, l'intensité du courant électrique qui est excité dans cette partie est proportionnellement plus grande. Cela est aussi vrai pour des points dans tout autre rayon coupant le cercle *ab*, et cela sera aussi vrai pour tout autre cercle tracé autour de *N*, comme centre, et représentant, en conséquence, des courbes magnétiques d'intensité égale; excepté que lorsque ce cercle s'étend au-delà du centre *C* du disque tournant, comme à *c d*, au lieu de l'existence d'un courant plus faible au point *d* qu'au point *c*, c'est alors un courant opposé qui tend à être produit.

La conséquence naturelle de ces actions des diverses parties est que, comme la somme des forces tendant à produire le courant électrique dans la direction de *c* à *d* est plus grande sur le côté *c* du pôle magnétique que sur le côté *d*, la courbure ou le retour de ces courans par la droite et par la gauche commence aussi de ce côté; et maintenant les deux cercles qu'on peut regarder, ainsi qu'auparavant, comme pouvant représenter les résul-

tantes de ces courans, ne se touchent pas exactement sous le pôle, mais à une plus ou moins grande distance du pôle vers la circonférence, comme à la fig. VI.

Cette circonstance seule n'occasionnerait aucun mouvement dans le pôle forcé de se mouvoir seulement dans la direction du rayon; mais étant combinée avec celle qui résulte du *temps* nécessaire pour le développement du courant, et à laquelle on s'est reporté auparavant comme expliquant la *première* de ces trois forces, par lesquelles M. Arago représente l'action du pôle et du disque magnétiques, elle expliquera, j'espère, entièrement tous les effets qu'on recherche, et prouvera aussi l'influence du temps, comme élément; car, soit *c* (fig. VII) le centre d'un disque tournant, et *r c* une partie du rayon sous le pôle magnétique *p*, comme nous venons de le faire voir, le contact des deux cercles (représentant les courans) est sur le côté du pôle en dehors du centre *c*; mais à cause de l'élément du temps et de la direction de la rotation *R* de la plaque de métal, il est aussi un peu à la gauche du rayon *r c*; de sorte que le pôle est soumis, non avec symétrie, mais obliquement, à l'action des deux ordres de courans. La conséquence nécessaire est que s'il est libre de se mouvoir dans la direction du rayon, et dans celle-là seulement, il se mouvra vers le centre *c*, car les courans produits par un pôle marqué (nord) sont exactement tels que, d'après leur action mutuelle, ils devraient pousser le pôle dans cette direction.

Ce rapport des courans avec le pôle qui les engendre est aussi facilement prouvé par l'expérience que par le calcul. J'ai fait voir (F. 100) que lorsqu'un pôle marqué

(nord) est au-dessus d'un disque tournant dans la direction des flèches *R*, dans les figures du Mémoire des savans italiens, ou dans la mienne, les courans (indiqués par les cercles) sont comme dans les fig. III, VI ou VII. Alors, en tendant un fil de métal qui conduirait le courant dans cette double direction (fig. VIII), et mettant au-dessus un pôle marqué (nord) assujéti à pouvoir seulement se mouvoir parallèlement à *r c*, je trouvai que, placé en un point quelconque dans la ligne *r c*, il n'a aucune tendance à se mouvoir. Il y avait aussi une autre ligne perpendiculaire à la première, et qui la traversait au contact des cercles, dans laquelle le pôle n'avait aucune tendance à se mouvoir. Placé en tout autre lieu que dans ces deux lignes, il se mouvait dans un sens ou dans l'autre, et lorsqu'il était placé dans les positions marquées 1, 2, 3, 4, il se mouvait dans la direction des flèches attachées à ces points. Maintenant la position du pôle, eu égard aux courans dans l'expérience d'Arago, quand l'aimant et le disque sont disposés comme dans la fig. V ou VII, est exactement celle du point 1 dans la fig. VIII, et de là ce pôle a une tendance vers le centre *C*.

Portons maintenant notre attention vers ce qui arriverait si nous transportions graduellement le pôle du centre vers la circonférence. Soit la figure IX qui représente le nouvel état de choses en un temps quelconque, comme la figure V a représenté le premier état, il est évident que la vitesse des parties *a*, *b* du rayon sous le pôle ne diffèrent pas l'une de l'autre autant qu'elles différaient précédemment, étant seulement à peu près comme 1 : $\frac{1}{2}$, au lieu de 1 : 6; et avec toutes les courbes

d'égales intensités comprises dans ce cercle, la différence sera donc moindre. Cela seul peut faire que la place du pôle et le lieu de contact des cercles qui représentent les courans (fig. VII) se rapprochent l'une de l'autre dans la direction de la ligne *rc*, et portent par conséquent le pôle en 1 (fig. VIII) plus près de la ligne neutre *li*. En jetant les yeux sur le second cercle *cd*, fig. IX, des courbes magnétiques d'égale intensité, on verra que comme le disque ne s'étend pas jusqu'à *c*, ou même au-delà de *a*, il n'y a rien à ajouter à la force du courant sur ce côté du pôle; tandis qu'en *d* le rayon en se mouvant à travers les courbes magnétiques ajoute à l'intensité du courant excité en *b*, et partout ailleurs de ce côté du pôle; et peut facilement, suivant la position du pôle sur la plaque de métal (c'est-à-dire plus près ou plus loin du bord), rendre leur somme ou égale ou plus grande que la somme des forces sur l'autre côté, celui de la circonférence. Si la somme des forces est égale, alors le pôle sera quelque part dans la ligne *li*, comme en 5, fig. VIII, et n'aura aucune tendance ou vers le centre, ou vers la circonférence, quoique sa tendance à se mouvoir avec le disque ou au-dessus du disque reste la même. Ou si la somme des forces est plus grande sur le côté *d* que sur le côté *c*, alors le pôle sera dans la position 2, fig. VIII, et sera poussé en dehors dans la direction du rayon, en conformité avec les résultats d'Arago.

Outre cette cause de changement dans le mouvement du pôle parallèlement au rayon et qui dépend de la position du pôle près de la circonférence, il y a une autre cause qui, je crois, se présente en même temps, et aide l'action de la première. Quand le pôle est placé vers le bord

du disque, la décharge des courans excités en arrière s'entrechoque sur le côté du bord, par le défaut de matière conductrice; ainsi, dans la figure x, au lieu d'avoir la forme régulière des figures VII et VIII, les courans sont arrêtés dans leur course vers la circonférence, tandis qu'ils ont toute la latitude nécessaire pour leur mouvement, dans les parties qui se dirigent vers le centre; cela seul doit faire que le point de la plus grande force tombe un peu plus près du centre que la projection de l'axe du pôle magnétique, et aide à placer le pôle dans la position 2, fig. VIII. J'ai une telle confiance dans cette opinion, que, quoique je n'aye pas eu occasion de faire moi-même l'expérience, j'ose prédire que si, au lieu de faire usage d'un disque tournant, une lame ou une plaque de métal de cinq à six pouces de large, comme *A*, *B*, *C*, *D*, figure XI, se mouvait dans une direction rectiligne, conformément à la flèche, sous un pôle magnétique situé en *a*, le pôle tendrait à se mouvoir en avant avec la plaque, ainsi qu'au-dessus, mais non vers la droite ni vers la gauche; tandis que si le pôle était placé au-dessus du point *b*, il se dirigerait aussi vers le bord *AB*, ou s'il était placé au-dessus de *c*, il tendrait à se mouvoir aussi vers le bord *CD*.

Ayant ainsi répondu à la question de « quelle autre hypothèse, etc., etc., » posée par les auteurs du Mémoire à la page 293, je puis maintenant continuer l'examen de ce Mémoire. A la page 294, se trouve répétée l'erreur relative à la nature des courans, c'est-à-dire leur inversion supposée; cela est assez vrai avec une hélice et quelques formes d'appareil. Mais le courant simple et élémentaire, engendré dans le passage d'un

fil devant un aimant, n'est pas renversé lorsque le fil de métal s'éloigne (F. 171, 111, 92).

A la page 295, on suppose que lorsque la rotation est lente, « la révolution des courans est circonscrite « dans d'étroites limites, et on a *peu à ajouter* aux ré- « sultats qui ont servi de fondement à toute la (nôtre) « théorie. » Mais quand le mouvement est rapide, les courans enveloppent le disque tout entier, « de manière « à devenir une espèce de labyrinthe. » Pour ma part, je crois que les courans ont la même direction générale que nous avons déjà donnée dans les figures, soit que la rotation soit lente ou rapide, et la seule différence est une augmentation de vitesse.

On choisit alors une circonstance réellement simple, quoiqu'elle paraisse d'abord compliquée; par exemple, celle où les pôles opposés sont placés sur un disque dans un diamètre, mais sur les bords opposés de part et d'autre du centre. Cette circonstance avec la direction du mouvement, et le courant produit, se trouve dans la figure VII du Mémoire des savans italiens. Il est tout-à-fait inutile de citer les pages 296, 297 qui expliquent cette figure; mais je donnerai la figure XII qui correspond, et qui est selon mes idées et mes expériences; de sorte que les deux figures peuvent être comparées entre elles. Il est tout-à-fait satisfaisant pour moi de voir que dans cette partie du Mémoire, ainsi que dans la première, je ne trouve aucun résultat d'expériences importantes contraire aux idées que j'ai publiées, quoique je sois bien éloigné d'adopter les conclusions qu'on en a tirées.

Si on examine la figure XII, on verra à l'instant qu'elle résulte de la manière la plus simple possible des deux

pôles. Ainsi, en ce qui concerne le pôle supérieur, ou pôle nord seulement, les courans sont comme dans la figure VI. Mais comme avec ce pôle le courant qu'il détermine va de la circonférence vers le centre, alors avec le pôle sud, dans la même position ou la position correspondante, les courans iront du centre à la circonférence (F. 100); et en conséquence, dans la fig. XII, ils se continueront le long du diamètre N, S, à travers le centre de la plaque, pour retourner dans la direction des flèches sur les côtés E, O. Les points où je ne me trouve pas d'accord avec les *indications du galvanomètre* qu'ont obtenues MM. Nobili et Antenori sont premièrement la direction des courans en N et en S, laquelle est le contraire de ce que j'obtins, et secondement l'existence de tout axe oblique de puissance comme P, Q, dans leur figure 7.

Le Mémoire finit, du moins en ce qui me concerne, à la page 298, en faisant de nouveau mention de l'erreur (mais non comme erreur) relative au disque tournant, qui devient une *nouvelle machine électrique*. Au commencement, les auteurs, peu familiarisés avec les principes sous l'influence desquels on obtient un tel résultat, le nient; et quoiqu'ils disent ici : « Qu'en dirons-nous « après toutes les *nouvelles observations* qu'il nous est « arrivé de faire pendant la continuation de nos recher- « ches, » je ne suis nullement déterminé à rien changer à ce que j'ai publié; et même j'y ai plus que jamais confiance, puisque, si leurs observations s'étaient trouvées d'accord avec les résultats que j'ai obtenus, j'aurais de grandes raisons, après l'examen auquel je les ai soumis, de craindre que mes idées ne fussent erronées.

Je ne terminerai pas cette lettre sans exprimer de nouveau le regret que j'éprouve d'avoir été contraint de l'écrire ; mais si l'on se rappelle que les Mémoires des savans italiens furent écrits et publiés *après mes* Mémoires originaux ; que leur dernier écrit a paru même dans les *Annales de Chimie et de Physique* après les miens ; et qu'il semble en conséquence avoir porté la science au-delà de ce que j'avais fait moi-même ; que tous deux m'accusent d'erreurs dans les expériences et dans la théorie, et en outre de mauvaise foi ; que le dernier de ces écrits porte la date du mois de mars, et qu'il n'a été suivi d'aucune correction ou rétractation de la part des auteurs, quoique nous soyons en décembre, et que je leur aie envoyé, il y a plusieurs mois (à l'époque où j'en fis parvenir à vous et à d'autres personnes) des exemplaires de mes Mémoires originaux, et des copies de notes sur une traduction de leur premier Mémoire ; et si l'on considère qu'après tout je n'ai à me reprocher aucune des erreurs dont on m'accuse, et que les Mémoires de ces messieurs sont conçus de telle sorte que j'ai été obligé de répondre aux objections qu'on m'a présentées, j'espère que personne ne dira que je me suis trop hâté d'écrire une chose qui aurait pu être évitée, ou que j'aurais fait preuve de respect pour la vérité, et que j'eusse rendu justice à mes propres écrits, ou à cette branche de la science si, connaissant des erreurs si importantes, je ne les avais point fait remarquer.

Je suis, mon cher Monsieur, tout à vous bien sincèrement,

FARADAY.

Description *de quelques Instrumens ;*

Par M. Gay-Lussac.

Thermomètre à air.

Cet instrument est spécialement destiné à la mesure de très basses températures : celui dont je me sers depuis mon travail sur la dilatation des fluides élastiques par la chaleur, et que je ne me détermine à reproduire ici que parce qu'il n'est pas convenablement décrit dans les Traités de Physique, est représenté par la fig. 2, pl. II. C'est une tige en verre T, bien calibrée, avec une boule B soufflée à l'une de ses extrémités. La capacité de la tige doit être au moins moitié de celle de la boule ; en sorte que si la première est représentée par 120 divisions, la seconde doit être égale à environ 200 de ces divisions.

Avant de se servir de l'instrument, il est nécessaire de le dessécher parfaitement. On y parvient en adaptant au thermomètre un tube rempli de chlorure de calcium, communiquant avec une machine pneumatique. En faisant consécutivement quatre à cinq fois le vide dans l'appareil, le thermomètre se trouvera desséché convenablement, surtout si l'on a eu soin de l'échauffer. On introduit ensuite dans la tige du thermomètre une colonne de mercure *m* d'environ deux centimètres de longueur, soit avec un petit entonnoir à bec très effilé, soit en chauffant le thermomètre et plongeant son extrémité dans un bain de mercure. On fait voyager cette colonne

de mercure, ou index, dans le tube, au moyen d'un fil double de clavecin tordu F, et on la fixe à telle division que l'on veut. Voici maintenant la manière de faire usage du thermomètre, en supposant, pour prendre un exemple, qu'on veuille connaître le froid produit par l'évaporation de l'acide sulfureux liquide sur la boule même de l'instrument revêtue d'éponge ou d'un tissu.

Le thermomètre étant placé dans une position verticale, et l'index occupant le haut de la tige, on mouille la boule d'acide sulfureux. A mesure que le froid fait des progrès, l'index se meut vers la boule, et lorsqu'il est devenu stationnaire, on le fait descendre en *b* avec le fil de fer aussi bas qu'il est possible, sans le faire entrer dans la boule, parce qu'il importe que tout l'air emprisonné par l'index soit à la même température. On donne quelques petits chocs à la tige pour fixer définitivement l'index, puis on lit la division à laquelle s'est arrêtée son extrémité inférieure. On laisse revenir doucement le thermomètre à la température ambiante; mais pour obtenir plus exactement cette dernière, on plonge le thermomètre dans de l'eau d'une température connue, jusqu'à l'index, et après avoir donné de légers chocs à la tige, on lit la division correspondante à l'extrémité inférieure de l'index.

Soient 208 la division à laquelle s'est arrêté l'index, à la température la plus basse; 274,8 celle à laquelle il s'est élevé dans l'eau, et 13° c. la température de cette eau.

En prenant 267 pour le volume de l'air dans le thermomètre à 0°, la température de l'eau sera exprimée avec ce thermomètre par $267 + 13 = 280$; et puisque

les températures sont proportionnelles aux volumes d'air, on aura

$$274,7 : 208 :: 280 : x = 212,0.$$

Ainsi le froid observé sur le thermomètre à air sera égal à 212°, et pour l'exprimer en degrés centésimaux, on n'aura qu'à retrancher 212 de 267; la différence 55° sera le froid produit au-dessous de zéro.

Mais il arrive assez fréquemment qu'on ne peut lire exactement les divisions correspondantes à la température la plus basse, parce qu'elles sont rendues invisibles par du givre, ou par du liquide qui les mouille. Le moyen le plus simple de parer à cet inconvénient est de donner au fil de fer destiné à faire mouvoir l'index un arrêt *c* qui ne lui permette de s'enfoncer dans la tige que d'une quantité déterminée. L'index, après les chocs légers qu'on doit donner à la tige pour assurer sa position, se fixera près de l'extrémité du fil de fer; on connaîtra ainsi d'avance quelle doit être la division correspondante à la température minimum, quoiqu'on ne puisse la voir pendant l'expérience. Nous ferons cependant l'observation que pour fixer l'index avec le fil de fer, il faut enfoncer ce dernier dans le tube très lentement; car si la chute de l'index se faisait d'une manière trop rapide, il dépasserait l'extrémité du fil de quantités très inégales; et malgré la précaution indiquée d'opérer par degrés lents et successifs, la position de l'index varie encore de $\frac{1}{4}$ à $\frac{3}{4}$ de degré. Il serait alors plus exact de mesurer en degrés du thermomètre la longueur de l'index et de lire à chaque fois la division correspondante à son extrémité supérieure qu'on suppose rester visible.

On aurait ainsi très exactement la division correspondante à l'extrémité inférieure. Enfin on peut construire le thermomètre comme l'indique dans la fig. 2 la lettre G; c'est-à-dire, réunir la tige à la boule par un tube d'un diamètre intérieur très capillaire, et ne faire arriver l'index qu'en *h*, à la réunion des deux tubes; mais il faudrait avoir l'attention de tenir le thermomètre très incliné, et seulement assez pour permettre à l'index de glisser. On diminuera ainsi la rapidité de la chute et par conséquent les causes d'erreur. Il va sans dire que lorsqu'on prend la température supérieure, le thermomètre doit être exactement dans la même position que pour la température inférieure. La construction qu'on vient d'indiquer serait surtout applicable au cas ou l'index de mercure pourrait être congelé par un grand froid.

Appareil pour le mélange des gaz avec les vapeurs.

J'avais imaginé, pour démontrer la loi de mélange des gaz avec les vapeurs, un appareil qui a été ensuite décrit dans la plupart des ouvrages de physique, et qui ne diffère de celui que je vais présenter qu'en ce qu'il est fermé en haut par un robinet à bulle. Mais comme il est difficile d'empêcher ce robinet de fuir, à cause de la dissolution de la graisse par l'éther dont on se sert ordinairement pour démontrer comment une vapeur se mêle avec l'air, je l'ai supprimé entièrement.

Le nouvel appareil est représenté pl. II, fig. 3. Le gros tube S est divisé en parties égales en capacité. Vers sa partie inférieure est soudé un tube *s* d'environ 45 centimètres de longueur, et de 4 à 5 millimètres de diamètre intérieurement. Il est mastiqué avec une douille

en fer d taraudée extérieurement pour le fixer sur le support M, et portant un robinet r en acier. Au-dessous est un verre V destiné à recevoir le mercure qui sort de l'appareil lorsqu'on ouvre le robinet. L'expérience se fait de la manière suivante :

On sépare le tube S de son support, et on y verse du mercure de manière que, remis dans sa position naturelle, l'air occupe environ la moitié de sa capacité, de son sommet à l'embranchement du petit tube. On établit le niveau du mercure dans les deux tubes en faisant écouler ce métal par le robinet r ou en en versant par le petit entonnoir e, et on mesure exactement le volume d'air emprisonné. Maintenant, pour introduire de l'éther, ou tout autre liquide dans l'appareil, on en verse une colonne de 5 à 6 centimètres dans le tube s, au moyen de l'entonnoir e, puis on fait écouler doucement du mercure par le robinet. Le vide se fait alors dans le gros tube; la pression de l'air extérieur, qui reste constante, fait baisser le mercure dans le petit, de manière que bientôt se trouvant un peu au-dessous de la réunion des deux tubes, l'éther pénètre dans le tube S en telle quantité que l'on veut. On ferme ensuite le robinet, on remplace le mercure écoulé par d'autre qu'on verse par le petit tube. L'éther prend l'état élastique; mais comme sa vapeur est beaucoup plus pesante que l'air, elle s'y mêle lentement, et pour favoriser le mélange on incline l'appareil, et même on lui donne quelques secousses pour mouiller ses parois d'éther. On remarque aussitôt que le mercure s'élève rapidement dans le tube s et lorsqu'il est devenu stationnaire, après de nouvelles inclinaisons et secousses de

l'appareil, on y verse du mercure jusqu'à ce que la surface supérieure de l'éther corresponde à la division à laquelle s'était arrêté le volume d'air emprisonné. Au moyen d'une règle métrique on prend la longueur de la colonne ascendante de mercure, à laquelle on ajoute la dépression capillaire du mercure dans le même tube *s*, et il ne reste qu'à la comparer à la colonne de mercure qui mesure la force élastique de la vapeur de l'éther dans un tube barométrique. L'appareil remplit la condition d'un vase parfaitement extensible en en faisant écouler du mercure jusqu'à ce que la pression intérieure soit égale à la pression extérieure.

Lampe à souffler le verre.

La lampe dont on se sert dans les laboratoires remplit parfaitement son objet lorsque sa mèche est très bien arrangée. Mais c'est là un des points les plus difficiles de l'art de souffler le verre; et d'ailleurs, à moins d'une grande habileté dans ce genre de travail, et surtout à cause du peu de soin qu'on lui donne ordinairement dans un laboratoire, il est bien rare d'avoir une mèche qui ne répande une odeur très désagréable. Une lampe à alcool n'a aucun de ces inconvéniens; elle est allumée en un instant, et sa mèche ne demande aucun soin. Enfin elle ne répand aucune odeur. La lampe dont je me sers est représentée pl. II, fig. 4. Elle est formée par un cylindre en laiton *b* que remplit la mèche, et l'alcool lui arrive d'un flacon F par un tube à robinet *r*. L'écoulement est à niveau constant au moyen du tube *t*, dont le bout inférieur est un peu au-dessous du bord de la lampe. *v* est une vis servant à élever un peu ou à

abaisser la lampe, mais elle n'est pas indispensable. Lorsqu'on n'en fait pas usage, on lui met son couvercle *c*, qui entre à frottement et on ferme le robinet. Le reste, comme dans les lampes ordinaires.

Sur *la Composition de la Narcotine et de la Pipérine ;*

Par J. Liebig.

Le Mémoire de M. Robiquet sur l'opium, qui est si riche en résultats nouveaux et importans, m'a suggéré l'idée de donner la description d'un petit appareil dont je me sers pour obtenir des résultats toujours constans dans la détermination de l'eau ou des équivalens des bases organiques. On peut l'employer commodément et avec sûreté dans tous les cas où la substance a une grande tendance à se charger d'eau hygroscopique pendant la pesée ; on peut avec lui se passer de la pompe à air, et, une fois mis en marche, on n'a plus besoin de s'en occuper.

L'appareil *A*, pl. II, fig. 5, ne demande pas d'explication. Le tube large α est destiné à recevoir le corps en poudre. Les jointures sont faites au moyen de bouchons de liége ; ce qui permet de monter et de démonter facilement l'appareil. On le place dans le vase de fer *B* au milieu d'un bain d'eau ou de chlorure de calcium dont la température peut être portée de 50 à 125 degrés.

Il est facile de voir que si les trois tubulures du flacon sont fermées (il tient à peu près 6 livres d'eau) et le syphon β amorcé, le volume de l'eau qui s'écoule est remplacé par de l'air qui a dû d'abord traverser l'appareil *A*. Au moyen de ce renouvellement d'air continuel, auquel se joint une température élevée, on parvient promptement à enlever toute son eau à la matière que l'on veut analyser.

Le poids de l'appareil *A* une fois connu, il sert pour tous les autres cas. On le pèse de temps en temps, et l'on observe, d'après la diminution de son poids, si la matière perd encore de l'eau, ou bien si elle est parfaitement sèche.

Dans la détermination du poids atomique des bases organiques, on met la substance dans l'appareil *A*, et l'on joint le tube α avec une cornue qui fournit de l'acide hydrochlorique gazeux, et qui, avant que d'arriver sur la substance, traverse un long tube chargé de chlorure de calcium. En se combinant à l'acide, elle s'échauffe; après le refroidissement, on enlève le tube au chlorure de calcium et l'appareil à l'acide muriatique, et l'on continue absolument de même que si l'on voulait faire une dessication; on entoure l'appareil *A* d'eau bouillante, et on y fait passer un courant d'air jusqu'à ce que son poids devienne stationnaire.

C'est d'après le procédé que je viens de décrire que j'ai déterminé le poids atomique de la narcotine, et que j'ai confirmé tout ce que M. Robiquet a dit de la stabilité de ses combinaisons, de leur insolubilité dans l'eau, etc.

100 p. de narcotine se combinent avec 9,52 d'acide muriatique anhydre, ce qui donnerait pour son atome le nombre 4799. En se servant d'une autre méthode, M. Robiquet a trouvé 5100,300. Cette différence paraît grande, quoiqu'elle ne le soit pas beaucoup dans le fait; car elle n'est que de 0,5 pour 100 de narcotine. Je crois cependant devoir accorder plus d'exactitude à la méthode que j'ai employée. Si l'on calcule, d'après le nombre 4799, les résultats de l'analyse élémentaire de la narcotine, en admettant que la quantité d'azote qu'elle renferme soit proportionnelle à celle de l'acide muriatique qui entre en combinaison avec elle, on obtient les nombres suivans :

2 atomes d'azote...	177,036	3,78
40 carbone.........	3057,480	65,27
40 at. hydrogène....	249,590	5,32
12 at. oxigène......	1200,000	25,63
	4684,106	100,00

D'après cette composition, la narcotine, sous un certain point de vue, paraît se rapprocher de la morphine; mais je pense que, lors même que l'on parviendrait à déterminer ces relations par l'analyse de combinaisons connues, la science n'en serait pas plus avancée.

Je vais donner, à cette occasion, l'analyse de la pipérine qui a été faite il y a déjà long-temps. Je n'ai point en cela d'autre but que de mettre hors de doute l'exactitude de l'analyse de ce même corps qui a été faite par M. Pelletier. Je ferai du reste observer que, par la combustion dans un espace vide d'air, on a obtenu, pour le rapport de l'azote à l'acide carbonique, celui de 1 à 36; mais il n'est pas possible, lorsqu'il s'agit de quantités d'azote aussi minimes, de savoir avec certitude lequel des résultats mérite le plus de confiance. Les nombres donnés ci-dessous ont été calculés sur la quantité d'azote qu'a trouvée M. Pelletier, parce qu'il me semble que la composition de cette substance, sous quelques rapports, pourrait rentrer dans celle de la narcotine.

0,820 de pipérine ont donné 2,098 d'acide carbonique et 0,494 d'eau.

			Résultats trouvés.
2 at. d'azote.....	177,036	70,95	70,72
40 carbone.......	3057,480	4,10	4,09
40 hydrogène.....	274,551	6,34	6,68
8 oxigène.......	800,000	18,61	18,51
	4309,067		

En ôtant 2 atomes d'eau de cette formule, il reste $C^{40}\, H^{40}\, A^{2}\, O^{6}$; c'est la même que celle de la narcotine, mais avec moitié moins d'oxigène. Cependant si l'on n'a point de raison pour attacher quelque valeur à ces présuppositions et à ces hypothèses arbitraires, il sera néanmoins d'une grande importance pour la chimie organique d'étudier encore plus scrupuleusement les composés organiques quant à leur véritable composition; eux seuls peuvent fournir des matériaux à un édifice durable qui doit s'élever un jour, et sans eux il n'est point possible que l'ouvrage avance.

AVIS DES RÉDACTEURS.

Les rédacteurs des *Annales* ayant décidé que les comptes rendus des travaux de l'Académie des Sciences, rédigés par les secrétaires perpétuels, seraient à l'avenir insérés en entier dans les *Annales*, nous avons dû, pour éviter un double emploi, supprimer nos résumés météorologiques. Quant aux notices nécrologiques et biographiques, que plusieurs abonnés ont semblé désirer, nous avons pensé que les premiers numéros de chaque année étaient leur place naturelle. Le prochain cahier de janvier contiendra donc le tableau des pertes que les sciences ont faites en 1832.

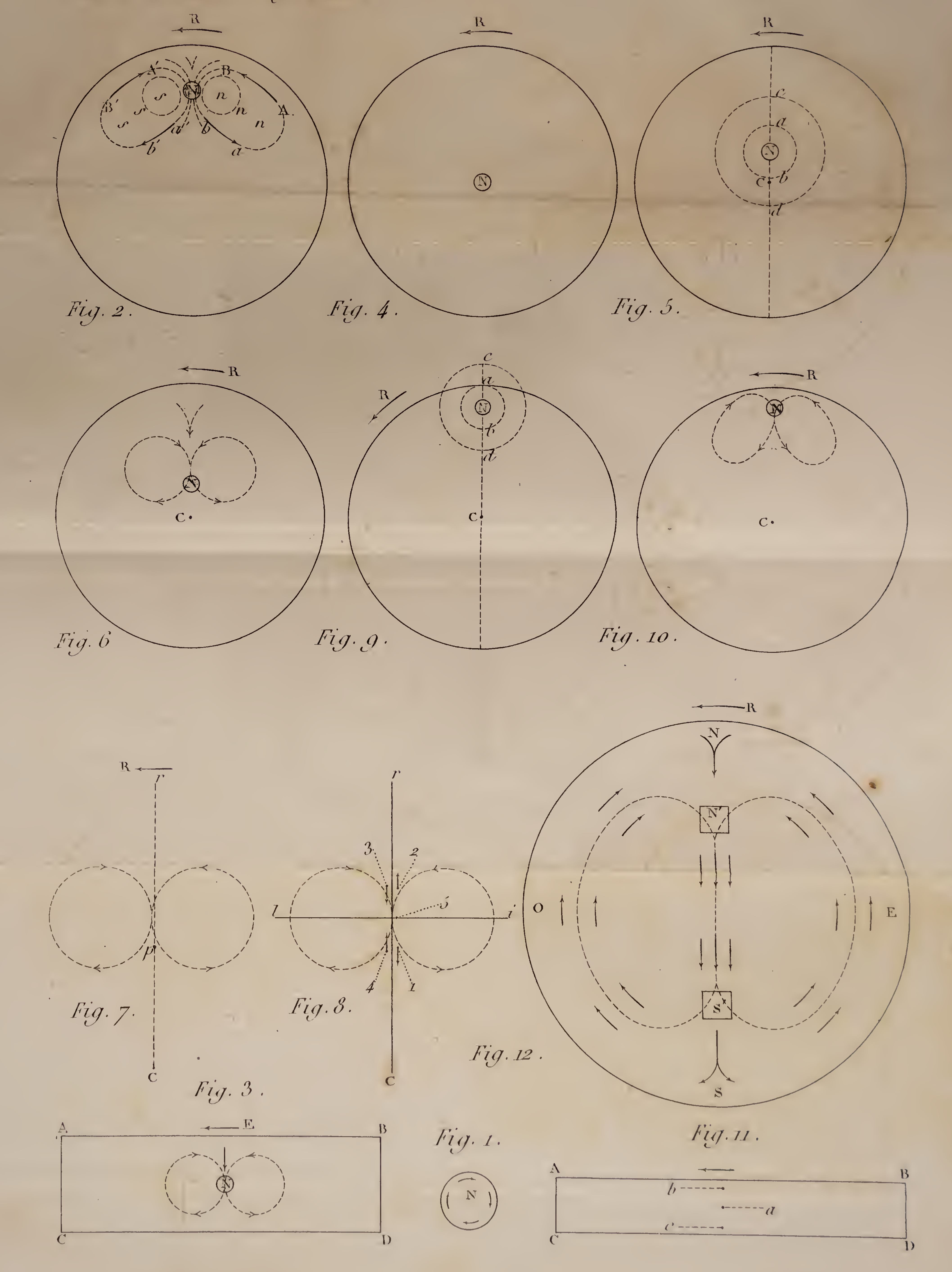
FIN DU TOME CINQUANTE-UNIÈME.

JOURS.	9 heures du matin. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Midi. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	3 heures du soir. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	9 heures du soir. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Thermomètre. maxim.	minim.	ÉTAT DU CIEL à midi.	VENTS à midi.
1	758,62	+12,0	99	758,65	+13,4	94	759,05	+13,0	90	759,25	+12,2	98	+13,4	+11,2	Couvert.	O.
2	757,05	+11,1	95	755,95	+12,8	91	754,42	+12,5	95	750,18	+11,5	99	+12,8	+10,8	Couvert.	S. O.
3	749,68	+ 6,7	85	750,18	+ 8,6	85	749,52	+ 7,7	77	749,08	+ 6,2	99	+ 8,6	+ 5,7	Très-nuageux.	O. fort.
4	753,08	+ 6,5	92	753,45	+ 6,5	88	753,47	+ 7,0	90	756,26	+ 5,8	93	+ 7,0	+ 5,5	Pluie.	N. N. O.
5	760,12	+ 4,2	90	760,46	+ 5,6	82	760,50	+ 6,1	78	761,64	+ 4,2	89	+ 6,1	+ 4,2	Nuageux.	N.
6	758,16	+ 4,3	99	756,78	+ 5,3	99	755,72	+ 5,5	99	758,27	+ 4,8	99	+ 5,5	+ 3,8	Pluie, brouillard.	S.
7	763,68	+ 1,2	92	764,54	+ 1,5	82	765,30	+ 1,0	74	767,38	— 0,5	90	+ 1,7	— 0,5	Nuageux, brouillard.	N. E.
8	768,74	— 2,8	99	768,92	+ 0,5	91	768,23	+ 0,8	88	769,18	— 1,8	98	+ 0,8	— 3,3	Nuageux, brouillard.	N.
9	769,14	+ 0,7	94	769,00	+ 3,0	86	768,37	+ 2,9	85	768,54	+ 1,9	90	+ 3,0	— 0,2	Couvert, brouillard.	S. E. faible.
10	768,40	+ 2,5	90	768,10	+ 5,8	80	767,86	+ 5,1	75	767,91	+ 3,8	99	+ 5,8	+ 1,5	Très-nuageux, brouill	S. E.
11	769,40	+ 3,0	99	769,92	+ 5,2	99	769,32	+ 7,5	88	769,02	+ 6,5	99	+ 7,5	+ 1,7	Nuageux, brouillard.	N. O.
12	769,46	+ 2,5	99	769,60	+ 4,0	98	768,90	+ 3,3	98	768,64	+ 2,0	99	+ 4,0	+ 1,5	Couvert, brouill. épais.	S. E.
13	765,03	— 0,5	99	763,66	+ 1,0	95	762,30	+ 1,0	99	761,32	+ 0,0	99	+ 1,0	— 0,6	Couvert, brouillard.	N. O.
14	760,54	— 0,8	94	760,09	+ 1,3	92	759,52	+ 1,8	93	759,48	+ 1,5	99	+ 1,8	— 1,3	Couvert, brouillard.	S. S. O.
15	756,25	+ 3,2	99	755,55	+ 5,7	98	754,18	+ 5,7	97	754,00	+ 5,7	100	+ 5,7	+ 2,5	Couvert, brouillard.	S.
16	759,70	+ 0,5	100	759,95	+ 3,0	100	759,27	+ 2,5	100	758,18	+ 1,1	100	+ 3,0	+ 0,0	Couvert, brouill. épais.	N.
17	754,44	+ 7,9	100	754,19	+10,5	100	753,28	+10,5	96	752,84	+10,4	100	+10,5	+ 5,7	Couvert, brouillard.	S. O.
18	751,92	+ 7,8	87	751,70	+ 7,8	89	752,20	+ 7,3	78	753,67	+ 4,8	91	+ 7,8	+ 4,8	Nuageux.	O. S. O.
19	753,95	+ 3,0	95	753,55	+ 6,2	87	752,87	+ 5,7	84	753,20	+ 4,0	94	+ 6,2	+ 2,7	Nuageux.	S. O.
20	755,10	+ 1,8	99	756,52	+ 4,3	92	757,24	+ 5,0	86	759,68	+ 0,9	95	+ 5,0	+ 0,9	Nuageux.	N. O.
21	755,85	+ 1,5	99	754,73	+ 2,1	100	753,13	+ 2,6	100	754,07	+ 3,7	100	+ 3,7	+ 0,2	Neige abondante.	S. E.
22	756,13	+ 6,8	99	756,00	+ 8,5	99	755,64	+ 9,8	99	756,55	+ 7,0	100	+ 9,8	+ 6,0	Couvert, brouillard.	S. O.
23	753,50	+ 9,0	100	753,12	+10,0	100	752,48	+10,0	100	755,24	+ 6,2	100	+10,0	+ 6,2	Couvert, brouillard.	S.
24	760,83	+ 6,5	100	761,36	+ 8,1	95	762,00	+ 7,5	95	762,80	+ 4,3	99	+ 8,1	+ 4,3	Couvert, brouillard.	S.
25	759,55	+ 4,9	96	758,38	+ 6,5	90	757,28	+ 6,6	96	756,05	+ 6,2	100	+ 6,6	+ 4,7	Couvert, brouillard.	S. fort.
26	763,36	+ 2,5	99	763,80	+ 4,8	96	763,88	+ 5,8	97	764,55	+ 1,8	100	+ 5,8	+ 1,8	Beau.	O. S. O.
27	764,57	+ 1,5	100	764,09	+ 4,0	96	763,50	+ 4,2	95	763,20	+ 3,0	99	+ 4,2	+ 0,7	Couvert, brouillard.	S. E.
28	761,70	+ 2,3	95	761,58	+ 3,5	89	760,90	+ 2,6	90	760,18	+ 1,5	98	+ 3,5	+ 1,5	Couvert, brouillard.	S. E.
29	753,96	+ 1,0	95	751,73	+ 2,7	99	750,18	+ 3,0	100	750,33	+ 3,2	100	+ 3,2	+ 0,6	Pluie fine.	S. E.
30	756,27	+ 1,5	99	756,84	+ 2,4	88	758,44	+ 3,3	85	760,88	+ 1,0	90	+ 3,3	+ 1,0	Très-nuageux, brouill.	N. E.
31	753,40	+ 2,7	100	752,65	+ 6,7	96	754,54	+ 5,7	79	761,27	+ 2,0	95	+ 6,7	+ 3,7	Nuageux, brouillard.	O. S. O.
1	760,67	+ 4,6	94	760,60	+ 6,3	88	760,24	+ 6,2	85	760,77	+ 4,8	95	+ 6,5	+ 3,9	Moyennes du 1 au 10.	Pluie en cent.
2	759,58	+ 2,8	97	759,45	+ 4,9	95	758,91	+ 5,0	92	759,00	+ 3,7	98	+ 5,3	+ 1,8	Moyennes du 11 au 20.	Cour. 5,420
3	758,10	+ 3,6	98	757,66	+ 5,4	95	757,45	+ 5,5	95	758,65	+ 3,6	98	+ 5,9	+ 2,6	Moyennes du 21 au 31.	Terrasse, 4,398
	759,41	+ 3,7	96	759,19	+ 5,5	93	758,82	+ 5,6	91	759,51	+ 4,0	94	+ 5,9	+ 2,7	Moyennes du mois.	+ 4,3.

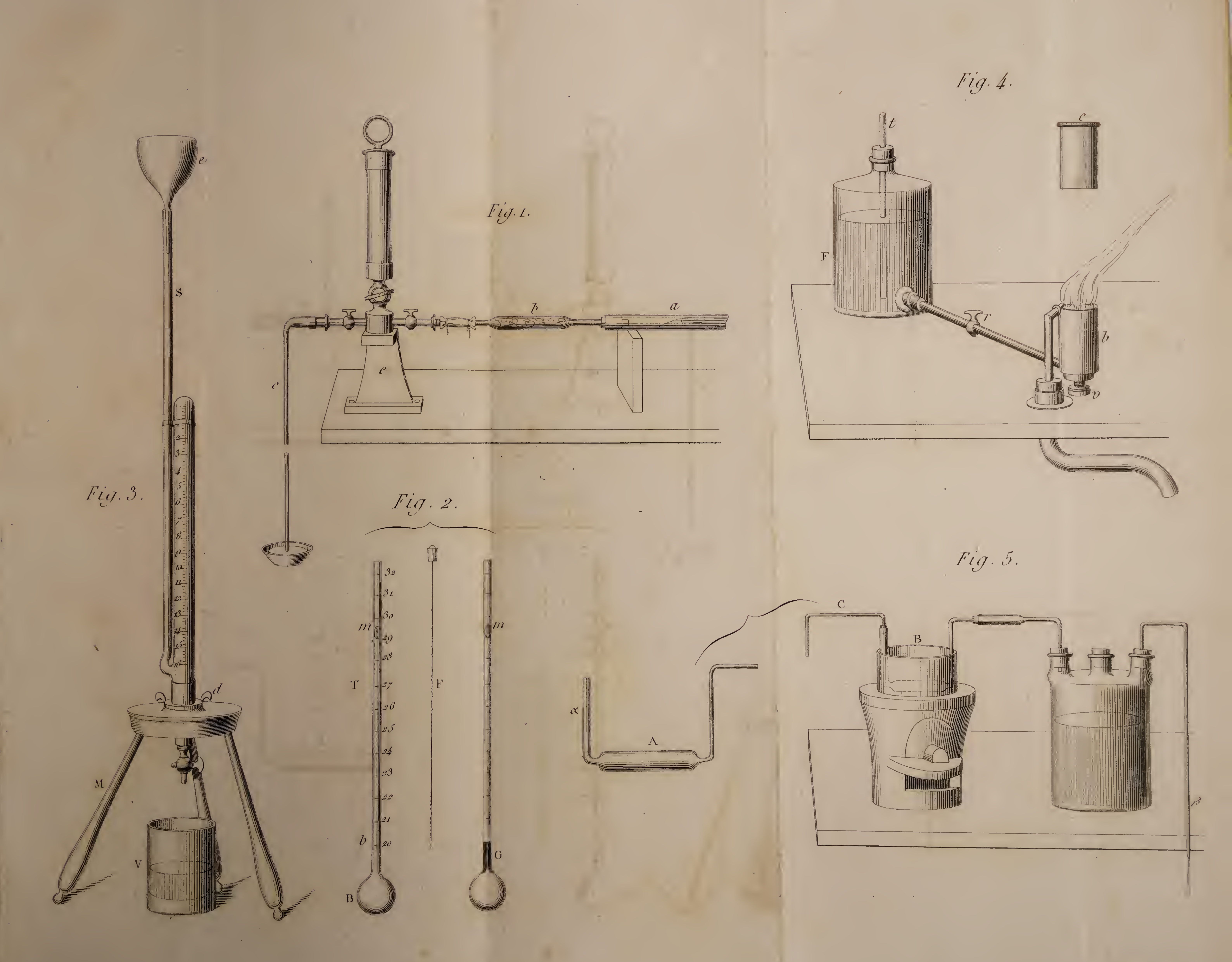
TABLE

DES MATIÈRES CONTENUES DANS CE VOLUME.

FIN DE LA TABLE DU CINQUANTE-UNIÈME VOLUME.



Gravé par Le Blanc.



Gravé par Le Blanc.

